Zur Methode der Eigenschwingungen in der Quantentheorie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

eingereicht am 28. April 1914

von

Alfred Landé

Göttingen

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner)

1914

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Inhalt.

Seite

I. Strahlungsgesetz und Quantenstatistik in dispergierenden Kristallen . . . 7

§ 1. Thermodynamischer Teil 9

§ 2. Kristalloptischer Teil 14

§ 3. Abzählung der Eigenschwingungen 27

§ 4. Quantentheoretischer Teil 30

II. Zur spezifischen Wärme fester Körper 39

I. Strahlungsgesetz und Quantenstatistik in dispergierenden Kristallen.

§ 1. Thermodynamischer Teil.

Befindet sich eine Anzahl durchsichtiger, isotroper, nicht dispergierender Körper im stationären Strahlungsaustausch bei der Temperatur T, so haben nach Kirchhoff die zur Schwingungszahl ν gehörenden Größen

$$\mathfrak{K}_\nu q^2 \text{ und } \mathfrak{u}_\nu q^3 \tag{1}$$

in allen Körpern den gleichen Wert. Dabei bedeutet[1]) $\mathfrak{K}_\nu d\nu\, d\Omega\, d\sigma$ den zum Intervall ν bis $\nu + d\nu$ gehörigen zeitlichen Energietransport eines Strahlenkegels vom Öffnungswinkel $d\Omega$ durch eine senkrecht zu seiner Erzeugenden gelegte Fläche $d\sigma$, $\mathfrak{u}_\nu d\nu$ die räumliche Strahlungsenergie, welche alle verschieden gerichteten Strahlenbündel aller Polarisationsrichtungen in der Volumeinheit hervorrufen, und q die (nur bei nicht dispergierenden Medien wohldefinierte) Lichtgeschwindigkeit ebner Wellen.

Ist dagegen Dispersion vorhanden[2]), so hat man zu unterscheiden zwischen der Phasengeschwindigkeit $\Phi(\nu)$, d. i. der Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Phase einer ebnen Einzelwelle der Schwingungszahl ν fortschreitet, und der Gruppengeschwindigkeit[3]) $\Gamma(\nu)$

$$\Gamma(\nu) = 1 : \frac{d\left(\frac{\nu}{\Phi}\right)}{d\nu} \tag{2}$$

mit der sich bei einem Wellenaggregat benachbarter Schwingungszahlen eine Änderung der Amplitude fortpflanzt.

Liegt ferner ein Kristall vor, so sind die Geschwindigkeiten Φ und Γ nicht nur Funktionen der Farbe ν, sondern auch der Richtung, derart, daß in jeder Wellennormalenrichtung Ω zwei aufeinander senkrecht polarisierte Wellen w und w' mit zwei verschiedenen Geschwindig-

1) Planck, Vorlesungen über Wärmestrahlung, Leipzig 1906.

2) Planck l. c. p. 44 Fußnote schließt ausdrücklich dispergierende Körper aus.

3) Vergl. z. B. Drude, Lehrbuch der Optik 1906 p. 114.

keiten fortschreiten. Zu w und w' gehören zwei verschiedene Strahlrichtungen Θ und Θ', welche für die Energiefortpflanzung von w und w' maßgebend sind. Andrerseits kann sich in der einen Richtung Θ die Energie zweier verschieden polarisierter Wellen fortpflanzen, von denen die eine mit der Welle w identisch ist, die andere eine von Ω verschiedene Wellennormale Ω' hat. Sind von den drei Richtungen: Polarisations-, Normalen- und Strahlrichtung zwei in passender Weise gegeben, so ist die dritte dadurch mitbestimmt.

Aus thermodynamischen Gründen folgt, daß in einem homogenen Kristall die zur Temperatur T und Schwingungszahl ν gehörige Strahlungsintensität eines Bündels außer von ν und T nur von seiner Polarisations-, Normalen- und Strahlrichtung abhängt und daß sie dabei wegen der zentrischen Symmetrie der optischen Eigenschaften in entgegengesetzten Richtungen den gleichen Wert hat und unabhängig von der Ausdehnung des Kristalls, von der Form seiner Begrenzung und von der Natur des anstoßenden gleichtemperierten Mediums ist. (Thermodynamisches Postulat).

Um also die universelle Beziehung (1) auf durchsichtige, dispergierende zweiachsige Kristalle auszudehnen, hat man die Intensität $\mathfrak{K}_\Theta d\Theta d\nu$ eines Strahlenkegels zu berechnen, dessen Erzeugende im Kristall in die Richtung Θ fällt, und dessen Öffnungswinkel $d\Theta$ ist. Bei Beschränkung auf Farben ν bis $\nu + d\nu$ können sich in $d\Theta$ im Kristall zwei verschieden polarisierte Strahlenbündel b und b' fortpflanzen, zu welchen zwei verschiedene Normalenbündel mit den Öffnungswinkeln $d\Omega$ und $d\Omega'$ gehören. Wir betrachten nur das Strahlenbündel b der einen Polarisationsrichtung, zu welchem dann nur ein bestimmtes Normalenbündel $d\Omega$ mit bestimmter Polarisation gehört. Im selben Normalenöffnungswinkel $d\Omega$ kann sich noch ein auf dem ersteren senkrecht polarisiertes Normalenbündel fortpflanzen, dessen zugehörige Strahlrichtung Θ' von Θ verschieden ist.

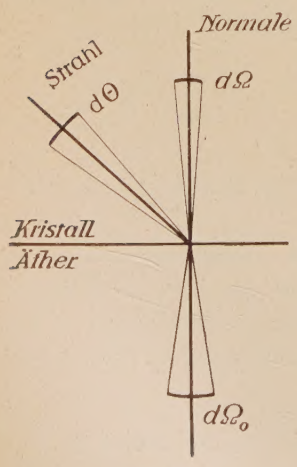

Fig. 1.

Wir begrenzen den dispergierenden Kristall gegen den anstoßenden Äther durch eine auf Ω senkrechte Fläche F (Fig. 1). Dann wird jede ebne Welle im Äther, deren Wellenebne parallel F liegt, beim Eindringen in den Kristall die Richtung ihrer Wellenebne parallel der Grenzfläche beibehalten, d. h. die Wellennormale Ω_0 im Äther wird bei senkrechter Inzidenz in den Kristall nicht gebrochen ($\Omega_0 \parallel \Omega \perp F$). Wir betrachten nun im Äther ein auf der Grenzfläche senkrecht stehendes Strahlen-Normalenbündel von solchem

Öffnungswinkel $d\Omega_0$, daß es beim Eindringen in den Kristall grade den Öffnungswinkel $d\Omega$ erhält, und von solcher Polarisation, daß beim Eindringen in den Kristall nur das eine zu $d\Omega$ gehörige Strahlenbündel $d\Theta$ auftritt, während das ebenfalls zu $d\Omega$ gehörende Strahlenbündel $d\Theta'$ keine Intensität erhält. Bezeichnen wir den Winkel zwischen Strahl Θ und der auf F senkrechten Wellennormalen Ω mit ξ, so strömt in der Richtung Θ in der Öffnung $d\Theta$ durch die Flächeneinheit von F in den Kristall hinein die Energie

$$\mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos \xi.$$

Diese Energie wird geliefert:

1) von dem senkrecht auffallenden Strahlenbündel $d\Omega_0$, welches in den Kristall hinein den Bruchteil

$$(1 - \varrho_0) \, \mathfrak{K}^0_{\Omega_0} \, d\Omega_0$$

schickt, falls ϱ_0 der Reflexionsfaktor an der Grenzfläche auf der Seite des Äthers bei senkrechter Inzidenz ist,

2) von dem Strahlenbündel, welches aus dem Kristall kommend, an der Grenzfläche F mit der verlangten Polarisation in den Strahlenkegel $d\Theta$ hinein reflektiert wird. Damit nun dieses Strahlenbündel nach der Reflexion mit der verlangten Polarisation in $d\Theta$ hineinfällt, also nach der Reflexion die auf F senkrechte Wellennormale Ω bekommt, muß seine Normale schon vor der Reflexion in $d\Omega \perp F$ verlaufen. Das in den Kegel $d\Theta$ hinein zu reflektierende Bündel muß also vor der Reflexion entweder im Kegel $d\Theta$ oder in dem andern zu $d\Omega$ gehörenden Kegel $d\Theta'$ verlaufen; da aber die beiden in $d\Omega$ liegenden Normalenbündel senkrecht aufeinander polarisiert sind, so kann niemals aus einem zu $d\Theta'$, $d\Omega$ gehörigen Bündel durch Reflexion ein zu $d\Theta$, $d\Omega$ gehöriges Bündel werden. Das in $d\Omega$, $d\Theta$ hinein zu reflektierende Bündel muß also, bis auf den Richtungssinn seiner Fortpflanzung, schon vor der Reflexion in $d\Theta$, $d\Omega$ verlaufen, also auch die Intensität $\mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta$ besitzen und die Energie $\mathfrak{K}_\Theta \, . \, d\Theta \, . \cos \xi$ gegen die Flächeneinheit der Grenzschicht strahlen. Falls nur der Bruchteil ϱ in den Kristall zurückgeworfen wird, liefert es den Beitrag

$$\varrho \, . \, \mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos \xi$$

zu dem oben betrachteten Bündel $d\Theta$. Man hat also

$$\mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos \xi = (1 - \varrho_0) \, \mathfrak{K}^0_{\Omega_0} \, d\Omega_0 + \varrho \, . \, \mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos \xi$$

oder, da im Äther $\mathfrak{K}^0_{\Omega_0}$ nicht von Ω_0 abhängt:

$$\frac{1 - \varrho_0}{1 - \varrho} = \frac{\mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos \xi}{\mathfrak{K}^0 \, d\Omega_0}.$$

Nun folgt aus dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz, daß der Reflexionsfaktor bei senkrechter Incidenz auf beiden Seiten der Grenzfläche der gleiche ist, d. h. $\varrho = \varrho_0$, wie sich auch direkt auf elektromagnetischem Wege zeigen läßt (siehe Anhang S. 36). Dann ergibt sich

$$\mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cos\zeta = \mathfrak{K}^0 \, d\Omega_0 \qquad \text{oder} \tag{3}$$

$$\mathfrak{K}_\Theta = \mathfrak{K}^0 \frac{1}{\cos\zeta} \frac{d\Omega_0}{d\Theta}, \tag{3'}$$

d. h. die spezifische Strahlungsintensität im Kristall in der Richtung Θ mit einem der beiden zu Θ gehörigen Polarisationsazimute drückt sich in bestimmter Weise aus durch die Strahlungsintensität im anstoßenden Äther, durch den Winkel ζ zwischen Strahlrichtung Θ und der bei der gewählten Polarisation zugehörigen Normalenrichtung Ω im Kristall. und durch das Verhältnis $d\Omega_0 : d\Theta$ zwischen den beiden Öffnungswinkeln $d\Omega_0$ und $d\Theta$, welche gemäß der obigen Betrachtung (Fig. 1) zusammengehören. ζ und $d\Omega_0 : d\Theta$ sind Funktionen der Richtung Θ im Kristall und der gewählten Polarisationsrichtung von $\mathfrak{K}_\Theta$, und ihre Werte sind auf kristalloptischem Wege zu berechnen.

Um auch die Beziehung zwischen den Energiedichten u, auf dispergierende Kristalle auszudehnen, nehmen wir hier das später (S. 27) auf elektromagnetischem Wege abgeleitete Resultat voraus, daß die Energie $u_\Omega \, d\Omega$, welche von einem Strahlenbündel $\Theta, d\Theta$ mit bestimmter Polarisation, also bestimmtem Normalenbündel $\Omega, d\Omega$ in der Volumeinheit erzeugt wird, gleich

$$u_\Omega \, d\Omega = \mathfrak{K}_\Theta \, d\Theta \cdot \frac{\cos\zeta}{\Gamma_\Omega} \tag{4}$$

ist, wo Γ_Ω die Gruppengeschwindigkeit der Wellenebenen in der Normalenrichtung Ω bei der gewählten Polarisation bedeutet. Also wird, falls c die im Äther für alle Farben gleiche Lichtgeschwindigkeit ist, entsprechend im Äther:

$$u^0_\Omega \, d\Omega_0 = \mathfrak{K}^0 \, d\Omega_0 \cdot \frac{1}{c} \tag{4'}$$

also wegen (3) (4) (4')

$$u_\Omega = u^0_{\Omega_0} \frac{c}{\Gamma_\Omega} \frac{d\Omega_0}{d\Omega}. \tag{5}$$

Nun gilt für die Wellennormalen Ω auch bei Kristallen das gewöhnliche Brechungsgesetz für die Einfalls- und Brechungswinkel gegen das Einfallslot, d. h. es ist $d\Omega_0 : d\Omega = c^2 : \Phi^2_\Omega$, wo Φ_Ω die von Ω und der ge-

wählten Polarisation abhängige Phasengeschwindigkeit der Wellenebnen ist, Also wird

$$u_\Omega = u^0_{\Omega_0} \frac{c^3}{\Phi^2_\Omega \Gamma_\Omega} \tag{6}$$

d. h. es ist

$$u_\Omega \Phi^2_\Omega \Gamma_\Omega \tag{6'}$$

eine von der Normalen- und Polarisationsrichtung unabhängige universelle Funktion von ν und T, nämlich gleich $u^0_{\Omega^0} c^3$.

Die Plancksche Gesamtenergiedichte für Bündel aller Öffnungswinkel wird *im Äther*:

$$u^0 = 2 . 4\pi u^0_{\Omega_0} \tag{7}$$

(da sich $u^0_{\Omega_0}$ nur auf eine Polarisationsrichtung, das Plancksche u^0 auf beide bezieht), *im Kristall*:

$$u = \int u_{1\Omega}\, d\Omega + \int u_{2\Omega}\, d\Omega = u^0_{\Omega_0} \cdot c^3 \left[\int \frac{d\Omega}{\Phi^2_{1\Omega} \Gamma_{1\Omega}} + \int \frac{d\Omega}{\Phi^2_{2\Omega} \Gamma_{2\Omega}} \right]$$

$$u = u^0 \frac{c^3}{8\pi} \left[\int \frac{d\Omega}{\Phi^2{}_{1\Omega} \Gamma_{1\Omega}} + \int \frac{d\Omega}{\Phi^2{}_{2\Omega} \Gamma_{2\Omega}} \right] \tag{7'}$$

wobei $u_{1\Omega} d\Omega$ und $u_{1\Omega}$ die Energiedichten der beiden verschieden polarisierten Normalenbündel $d\Omega$ mit den beiden verschiedenen Geschwindigkeiten $\Phi_{1\Omega} \Phi_{2\Omega}$, $\Gamma_{1\Omega} \Gamma_{2\Omega}$ sind.

Da nun $u^0 c^3$ nur von ν und T abhängt (1), wird

$$u : \frac{1}{8\pi} \left[\int \frac{d\Omega}{\Phi^2_{1\Omega} \Gamma_{1\Omega}} + \int \frac{d\Omega}{\Phi^2_{2\Omega} \Gamma_{2\Omega}} \right] \tag{7'}$$

in allen dispergierenden durchsichtigen Kristallen die gleiche Funktion von ν und T, unabhängig auch von der Richtung Ω und der Polarisation.

Im Grenzfall eines isotropen dispergierenden Körpers, wo

$$\Theta = \Omega, \quad \cos \zeta = 1, \quad 8\pi u_\Omega = u, \quad \mathfrak{K}_\Theta = \mathfrak{K}, \quad \frac{d\Omega}{d\Omega_0} = \frac{\Phi^2}{c^2}$$

ist, ergibt sich aus (3') (6')

$$\mathfrak{K} \Phi^2 = \mathfrak{K}^0 c^2 \tag{3''}$$

$$u \Phi^2 \Gamma = u^0 c^3 \tag{6''}$$

als Erweiterung der für nicht dispergierende Körper geltenden Formeln (1)

$$\mathfrak{K} q^2 = \mathfrak{K}^0 c^2, \quad u q^3 = u^0 c^3.$$

Gehört zur Schwingungszahl ν im Äther die Wellenlänge $\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$, im isotropen dispergierenden Körper $\lambda = \frac{\Phi}{\nu}$, so ist nach (6″)

$$u\lambda^3 \frac{\Gamma}{\Phi} = u^0 \lambda_0^3.$$

Es gilt also das Gesetz von der Konstanz der in einem Wellenlängenkubus enthaltenen Strahlungsenergie (Planck l. c. § 47) nicht für dispergierende Medien.

§ 2. Kristalloptischer Teil.

Zur Behandlung des Strahlungsproblems in einem dispergierenden Kristall stellen wir uns vor, derselbe erfülle einen von spiegelnden Wänden eingeschlossenen Hohlraum, und die Strahlung bestehe aus der diskreten Menge aller mit den Grenzbedingungen verträglichen elektromagnetischen stehenden Partialschwingungen verschiedener Schwingungszahlen ν, deren spektrale Energieverteilung wir später mit Hilfe der Quantentheorie berechnen. Jede Partialschwingung soll durch ihre Energie und Polarisationsrichtung vollständig charakterisiert sein, speziell soll jede Partialschwingung längs ihrer ganzen Erstreckung im Hohlraum die gleiche Energiedichte haben. Letztere Forderung würde nicht erfüllt werden können, wenn man zur Erzeugung der Dispersion gedämpft schwingende Elektronen einführt, weil deren Phasenverschiebung gegen die erregenden Wellen nach den elektromagnetischen Grundgleichungen eine Absorption der Wellen auf ihrer Bahn bedingt. Ferner würden gedämpfte Elektronen einen kontinuierlichen Energieausgleich zwischen den verschiedenen Partialschwingungen hervorrufen, den wir später grade durch die Quantenvorstellung ersetzen wollen. Wir übernehmen also die Drude'sche[1]) Dispersionstheorie für den Grenzfall ungedämpfter Elektronen.

Ist m die Masse eines Elektrons von der Ladung e, und $\mathfrak{r}$ mit den Komponenten $\xi\eta\zeta$ seine Entfernung von der Ruhelage 0, an welche es durch die anisotrope Kraft $\mathfrak{K}_x = m\omega_1^2\xi$, $\mathfrak{K}_y = m\omega_2^2\eta$, $\mathfrak{K}_z = m\omega_3^2\zeta$ mit den Eigenfrequenzen $\omega_1\omega_2\omega_3$ gebunden ist[2]), und $\mathfrak{E}$ ein periodisches Feld, so wird

1) P. Drude, Wied. Ann. 64, 1898, p. 131.

2) F. Pockels, Kristalloptik, 1906 p. 88 ff. Die drei aufeinander senkrechten „Hauptachsen“ $\xi\eta\zeta$ der anisotropen Bindung sind zu unterscheiden von den kristallographischen Achsen, die ja schief aufeinander stehen können.

$$
\begin{aligned}
\ddot{\mathfrak{x}} + \omega_1^2 \mathfrak{x} &= \frac{e}{m} \mathfrak{E}_x = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_x \sin(\omega t + \vartheta_1) \\
\ddot{\mathfrak{y}} + \omega_2^2 \mathfrak{y} &= \frac{e}{m} \mathfrak{E}_y = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_y \sin(\omega t + \vartheta_2) \qquad (8) \\
\ddot{\mathfrak{z}} + \omega_3^2 \mathfrak{y} &= \frac{e}{m} \mathfrak{E}_z = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_z \sin(\omega t + \vartheta_3).
\end{aligned}
$$

Dann erhält das Elektron nach einer so langen Zeit, daß trotz der im Grenzfall verschwindenden Dämpfung der Einfluß des Anfangszustandes vernichtet ist, während doch der Einfluß der Dämpfung auf Phase und Amplitude vernachlässigt werden kann, die Elongation:

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{x} &= \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \mathfrak{E}_x \sin(\omega t + \vartheta_1) = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \mathfrak{E}_x, \text{ also} \qquad (8') \\
\dot{\mathfrak{x}} &= \frac{e}{m} \frac{\omega}{\omega_1^2 - \omega^2} \mathfrak{E}_x \cos(\omega t + \vartheta_1) = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \dot{\mathfrak{E}}_x
\end{aligned}
$$

und entsprechend $\mathfrak{y}$, $\dot{\mathfrak{y}}$, $\mathfrak{z}$, $\dot{\mathfrak{z}}$. Daher ist

$$
(\dot{\mathfrak{x}}^2 + \omega^2 \mathfrak{x}^2) + \cdots = \left(\frac{e}{m} \frac{\omega}{\omega_1^2 - \omega^2} \right)^2 \mathfrak{E}_x^2 + \cdots = \text{Const.} \qquad (9)
$$

eine zeitlich konstante Größe.

Sind N Elektronen pro Volumeinheit vorhanden, so werden die Grundgleichungen der Elektronentheorie im unmagnetischen nichtleitenden Kristall:

$$
\begin{aligned}
\operatorname{curl}_x \mathfrak{H} &= \frac{1}{c} (\dot{\mathfrak{E}}_x + N e \dot{\mathfrak{x}}) = (8') \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}}_x \left(1 + \frac{N e^2}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \right) \quad \text{etc.} \qquad (10) \\
\operatorname{curl}_x \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}_x \quad \text{etc.}
\end{aligned}
$$

Daraus folgt wegen $\mathfrak{E} \operatorname{curl} \mathfrak{H} - \mathfrak{H} \operatorname{curl} \mathfrak{E} = -\operatorname{div} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$ die Energiegleichung

$$
\begin{aligned}
-c \operatorname{div} [\mathfrak{E}\mathfrak{H}] &= \mathfrak{E}\dot{\mathfrak{E}} + \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{H}} + N e \mathfrak{E}\dot{\mathfrak{x}} = \mathfrak{E}\dot{\mathfrak{E}} + \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{H}} + N e (\mathfrak{E}_x \dot{\mathfrak{x}} + \mathfrak{E}_y \dot{\mathfrak{y}} + \mathfrak{E}_z \dot{\mathfrak{z}}) \qquad (10') \\
&= \mathfrak{E}\dot{\mathfrak{E}} + \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{H}} + N e \left[\frac{m}{e} (\omega_1^2 - \omega^2) \mathfrak{x}\dot{\mathfrak{x}} + \cdots \right] (8') = \\
&= \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 + N \frac{m}{2} [(\omega_1^2 - \omega^2) \mathfrak{x}^2 + (\omega_2^2 - \omega^2) \mathfrak{y}^2 \right. \\
&\qquad \left. + (\omega_3^2 - \omega^2) \mathfrak{z}^2 + \text{Const.} \right\}
\end{aligned}
$$

Für Const. nehmen wir die in (9) als zeitlich unveränderlich erkannte Größe $N \frac{m}{2} [(\dot{\mathfrak{x}}^2 + \omega^2 \mathfrak{x}^2) + (\dot{\mathfrak{y}}^2 + \omega^2 \mathfrak{y}^2) + (\dot{\mathfrak{z}}^2 + \omega^2 \mathfrak{z}^2)]$ und erhalten durch diese Festsetzung:

$$-\operatorname{div} c[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2+\frac{1}{2}\mathfrak{H}^2+\frac{Nm}{2}[\dot{\mathfrak{x}}^2+\dot{\mathfrak{y}}^2+\dot{\mathfrak{z}}^2]+\frac{Ne}{2}[\omega_1^2\mathfrak{x}^2+\omega_2^2\mathfrak{y}^2+\omega_3^2\mathfrak{z}^2]\right\}$$

$$-\operatorname{div}\mathfrak{S} = \frac{\partial}{\partial t}\{E + M + K + V\} = \frac{\partial}{\partial t}\Sigma$$

wenn gesetzt wird:

$$(11)\quad \begin{cases} \mathfrak{S} = c[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] \qquad E = \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \qquad M = \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \\ K = \dfrac{Nm}{2}(\dot{\mathfrak{x}}^2+\dot{\mathfrak{y}}^2+\dot{\mathfrak{z}}^2) \\ \qquad = \dfrac{Ne^2}{2m}\left[\dfrac{1}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\dot{\mathfrak{E}}_x^2+\dfrac{1}{(\omega_2^2-\omega^2)^2}\dot{\mathfrak{E}}_y^2+\dfrac{1}{(\omega_3^2-\omega^2)^2}\dot{\mathfrak{E}}_z^2\right] \\ V = \dfrac{Nm}{2}(\omega_1^2\mathfrak{x}^2+\omega_2^2\mathfrak{y}^2+\omega_3^2\mathfrak{z}^2) \\ \qquad = \dfrac{Ne^2}{2m}\left[\dfrac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\mathfrak{E}_x^2+\dfrac{\omega_2^2}{(\omega_2^2-\omega^2)^2}\mathfrak{E}_y^2+\dfrac{\omega_3^2}{(\omega_3^2-\omega^2)^2}\mathfrak{E}_z^2\right] \\ \Sigma = E+M+K+V \end{cases}$$

In bekannter Weise bedeutet dann $\mathfrak{S}$ die Energieströmung, E und M die elektrische und magnetische „Ätherenergie", K und V die kinetische und potentielle Elektronenenergie, Σ die Gesamtenergie pro Volumeinheit im dispergierenden Kristall.

Wir wollen jetzt das Verhältnis $E:M:K:V$ als Funktion der Frequenz ω und der Wellennormalenrichtung im Kristall feststellen; vergl. (32). Der Kristall erfülle einen Würfelraum mit spiegelnden Wänden von der Kantenlänge l, und sei so orientiert, daß die drei Hauptachsen der anisotropen Elektronenbindung parallel den Kanten des Würfels laufen; der Würfel selbst sei im $x\,y\,z$-System normiert. Dann wird ein mit den Grenzbedingungen verträglicher elektromagnetischer Zustand dargestellt durch das Gleichungssystem:[1])

$$(12)\quad \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \cos\frac{a\pi x}{l}\sin\frac{b\pi y}{l}\sin\frac{c\pi z}{l}(e_1\cos\omega t+e_1'\sin\omega t) \\ \mathfrak{E}_y &= \sin\ .\ \cos\ .\ \sin\ .\ (e_2\cos\omega t+e_2'\sin\omega t) \\ \mathfrak{E}_z &= \sin\ .\ \sin\ .\ \cos\ .\ (e_3\cos\omega t+e_3'\sin\omega t) \\ \mathfrak{H}_x &= \sin\ .\ \cos\ .\ \cos\ .\ (h_1\sin\omega t-h_1'\cos\omega t) \\ \mathfrak{H}_y &= \cos\ .\ \sin\ .\ \cos\ .\ (h_2\sin\omega t-h_2'\cos\omega t) \\ \mathfrak{H}_z &= \cos\ .\ \cos\ .\ \sin\ .\ (h_3\sin\omega t-h_3'\cos\omega t) \end{aligned}$$

wobei a b c irgend welche drei positive ganze Zahlen sind. Die Grundgleichungen (10) werden gleichzeitig befriedigt, wenn zwischen den

1) Planck l. c. p. 173.

12 Konstanten $e_1 \ldots h_3'$ gewisse Bedingungen bestehen. Schreibt man nämlich in (10) zur Abkürzung:

$$1 + \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} = \varepsilon_1(\omega)$$

(13)
$$1 + \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} = \varepsilon_2(\omega)$$

$$1 + \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{\omega_3^2 - \omega^2} = \varepsilon_3(\omega)$$

und führt (12) in die Grundgleichungen (10) ein, so erhält man die 6 homogen linearen Bedingungen für $e_1 \ldots h_3$

$$-\frac{\mathfrak{b}\pi}{l}h_3 + \frac{\mathfrak{c}\pi}{l}h_2 = -\frac{\omega}{c}\varepsilon_1 e_1 \qquad -\frac{\mathfrak{c}\pi}{l}e_2 + \frac{\mathfrak{b}\pi}{l}e_3 = -\frac{\omega}{c}h_1$$

(14)
$$-\frac{\mathfrak{c}\pi}{l}h_1 + \frac{\mathfrak{a}\pi}{l}h_3 = -\frac{\omega}{c}\varepsilon_2 e_2 \qquad -\frac{\mathfrak{a}\pi}{l}e_3 + \frac{\mathfrak{c}\pi}{l}e_1 = -\frac{\omega}{c}h_2$$

$$-\frac{\mathfrak{a}\pi}{l}h_2 + \frac{\mathfrak{b}\pi}{l}h_1 = -\frac{\omega}{c}\varepsilon_3 e_3 \qquad -\frac{\mathfrak{b}\pi}{l}e_1 + \frac{\mathfrak{a}\pi}{l}e_2 = -\frac{\omega}{c}h_3$$

und genau dieselben Bedingungen für $e_1' \ldots h_3'$. Ihre sechsreihige Determinante Δ muß verschwinden:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 & +\mathfrak{c}' & -\mathfrak{b}' \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & -\mathfrak{c}' & 0 & +\mathfrak{a}' \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & +\mathfrak{b}' & -\mathfrak{a}' & 0 \\ 0 & -\mathfrak{c}' & +\mathfrak{b}' & 1 & 0 & 0 \\ +\mathfrak{c}' & 0 & -\mathfrak{a}' & 0 & 1 & 0 \\ -\mathfrak{b}' & +\mathfrak{a}' & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Darin ist $\mathfrak{a}'$ für $\frac{\mathfrak{a}\pi c}{l\omega}$, etc. geschrieben. Die Ausrechnung gibt

$$\Delta = 0 = \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 - [\varepsilon_1\varepsilon_2(\mathfrak{a}'^2 + \mathfrak{b}'^2) + \cdots] + [\varepsilon_1\mathfrak{a}'^2(\mathfrak{a}'^2 + \mathfrak{b}'^2 + \mathfrak{c}'^2) + \cdots]$$

$$0 = \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 - \left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2[\varepsilon_1\varepsilon_2(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2) + \cdots] + \left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^4(\varepsilon_1\mathfrak{a}^2 + \varepsilon_2\mathfrak{b}^2 + \varepsilon_3\mathfrak{c}^2)(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2)$$

Bei Einführung von

(15) $$\alpha = \frac{\mathfrak{a}}{\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}} \quad \beta = \frac{\mathfrak{b}}{\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}} \quad \gamma = \frac{\mathfrak{c}}{\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}} \qquad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$$

wird daraus

(16) $$0 = \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 - \left[\left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2)\right] \cdot [\varepsilon_1\varepsilon_2(\alpha^2 + \beta^2) + \cdots]$$
$$+ \left[\left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2)\right]^2(\varepsilon_1\alpha^2 + \varepsilon_2\beta^2 + \varepsilon_3\gamma^2) \qquad \text{d. h.}$$

$$\left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2(\mathfrak{a}^2+\mathfrak{b}^2+\mathfrak{c}^2)$$

$$=\frac{1}{2}\frac{1}{(\varepsilon_1\alpha^2+\cdots)}\left\{[\varepsilon_1\varepsilon_2(\alpha^2+\beta^2)+\cdots]\pm\sqrt{[\varepsilon_1\varepsilon_2(\alpha^2+\beta^2)+\cdots]^2-4\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3(\varepsilon_1\alpha^2+\cdots)}\right\}.$$

Den Ausdruck auf der rechten Seite der letzten Gleichung bezeichnen wir zur Abkürzung mit $\varepsilon_+(\alpha, \beta, \gamma, \omega)$ bezw. $\varepsilon_-(\alpha, \beta, \gamma, \omega)$, jenachdem das $+$ oder $-$ Zeichen vor der Wurzel gewonnen wird:

(17)
$$\varepsilon_\pm(\alpha, \beta, \gamma, \omega)$$
$$=\frac{1}{2}\frac{1}{(\varepsilon_1\alpha^2+\cdots)}\left\{[\varepsilon_1\varepsilon_2(\alpha^2+\beta^2)+\cdots]\pm\sqrt{[\varepsilon_1\varepsilon_2(\alpha^2+\beta^2)+\cdots]^2-4\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3(\varepsilon_1\alpha^2+\cdots)}\right\}.$$

Bei gegebenen ganzzahligen $\mathfrak{a}\ \mathfrak{b}\ \mathfrak{c}$ muß also ω der Gleichung

(18)
$$\left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2(\mathfrak{a}^2+\mathfrak{b}^2+\mathfrak{c}^2)=\varepsilon_+(\alpha\,\beta\,\gamma,\omega)\quad\text{oder}\quad=\varepsilon_-(\alpha\,\beta\,\gamma,\omega)$$

genügen, damit das Gleichungssystem (14) erfüllbar ist. Gilt (18), so läßt sich (16) auf die Form bringen:

(19)
$$\frac{\alpha^2}{\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}}+\frac{\beta^2}{\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}}+\frac{\gamma^2}{\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}}=0$$

Das ist die Fresnelsche Wellenfläche, da sich später (S. 23) ergibt, daß $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$ gleich der Phasengeschwindigkeit ebner Wellen in der Normalenrichtung $\alpha\,\beta\,\gamma$ ist; nur hängen hier wegen (13) $\varepsilon_1\ \varepsilon_2\ \varepsilon_3$, also wegen (17) auch ε noch von der Fregenz ω ab, während in der elementaren Kristalloptik $\varepsilon_1\ \varepsilon_2\ \varepsilon_3$ als Maxwellsche Hauptdielektrizitätskonstanten, $\varepsilon_1^2\ \varepsilon_2^2\ \varepsilon_3^2$ als Hauptbrechungsindices (ohne Dispersion) auftreten.

Aus (14) folgt jetzt wegen (15) (18):

$$e_1=\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_1}(\beta h_3-\gamma h_2)\qquad h_1=\sqrt{\varepsilon}\,(\gamma e_2-\beta e_3)$$

(20a) $e_2=\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_2}(\gamma h_1-\alpha h_3)$ (20b) $h_2=\sqrt{\varepsilon}\,(\alpha e_3-\gamma e_1)$

$$e_3=\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_3}(\alpha h_2-\beta h_1)\qquad h_3=\sqrt{\varepsilon}\,(\beta e_1-\alpha e_2)$$

Darin ist für ε überall entweder ε_+ oder ε_- zu nehmen. Zwischen den $e_1'\ \ldots\ h_3'$ gelten genau die entsprechenden Relationen

(20′)
$$e_1'=\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_1}(\beta h_3'-\gamma h_2')\quad\text{etc.},$$

und in (20′) ist entweder ε_+ oder ε_- zu nehmen, unabhängig von der Wahl in (20).

Während im Fall isotroper Körper ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$) auch sämtliche Unterdeterminanten von Δ verschwinden, also je zwei der Größen $e_1 \ldots h_3$ und $e_1' \ldots h_3'$ frei verfügbar sind, hat man im Kristall nur Freiheit über e i n e der Größen $e_1 \ldots h_3$ und e i n e der Größen $e_1' \ldots h_3'$, und zwar sowohl bei positiver wie bei negativer Wahl des Wurzelzeichens in $\varepsilon_\pm$. Es gehören also zu gegebenem a b c auch im Kristall 4 Freiheitsgrade.

Für die folgenden Rechnungen setzen wir vorläufig fest, daß eine, also alle Größen $e_1' \ldots h_3'$ verschwinden, behandeln also den Schwingungszustand

$$(12^*) \qquad \mathfrak{E}_x = \cos\frac{a\pi x}{l}\sin\frac{b\pi y}{l}\sin\frac{c\pi z}{l}\cdot e_1\cos\omega t$$

. . . . . .

und treffen außerdem eine bestimmte Wahl über das Vorzeichen in ε. Dann sind durch (20) alle Größen $e_1 \ldots h_3$ aus einer von ihnen bestimmt.

Es empfiehlt sich, die Größen $e_1 \ldots h_3$ nicht alle durch eine von ihnen auszudrücken, sondern alle als Funktionen der einen Größe $\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3$ darzustellen. Zur späteren Verwendung leiten wir jetzt aus (20) eine Reihe von Formeln ab: Aus (20a) folgt

$$(21)\quad \begin{cases} \text{a)} & \alpha\varepsilon_1 e_1 + \beta\varepsilon_2 e_2 + \gamma\varepsilon_3 e_3 = 0 & \text{Aus (20b) wird} \\ \text{b)} & \alpha h_1 + \beta h_2 + \gamma h_3 = 0 & \text{(20a) mit } \varepsilon_1 h_1 \text{ etc. multipliziert, gibt} \\ \text{c)} & \varepsilon_1 e_1 h_1 + \varepsilon_2 e_2 h_2 + \varepsilon_3 e_3 h_3 = 0 & \text{(20b) mit } e_1 \text{ etc. multipliziert, gibt} \\ \text{d)} & e_1 h_1 + e_2 h_2 + e_3 h_3 = 0 & \text{Aus (20b) folgt} \end{cases}$$

$$\beta h_3 - \gamma h_2 = \sqrt{\varepsilon}\,[e_1(\beta^2+\gamma^2) - \alpha(\beta e_2 + \gamma e_3)] = \sqrt{\varepsilon}\,[e_1 - \alpha(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)]$$

Dies in (20a) eingesetzt gibt

$$e_1 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} e_1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}\alpha(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3), \quad \text{oder mit } \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} \text{ multipliziert}$$

$$(22) \qquad e_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} e_1 + \alpha(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3), \quad \text{d. h.}$$

$$(22') \qquad e_1 = (\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)\frac{\alpha}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon}\right)} \qquad \text{Dies in (20b) eingesetzt, gibt}$$

$$(23) \qquad h_1 = (\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)\sqrt{\varepsilon}\,\gamma\beta\left(\frac{\beta}{\varepsilon_2\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon}\right)} - \frac{\gamma}{\varepsilon_3\left(\frac{1}{\varepsilon_3} - \frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)$$

(22′) quadriert gibt

$$(24)\quad e_1^2+e_2^2+e_3^2 = (\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\cdot\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right) = (\alpha e_1+\cdots)^2\cdot P,$$

falls

$$P = \frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\beta^2}{\varepsilon_2^2\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\gamma^2}{\varepsilon_3^2\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\quad\text{gesetzt wird.}$$

(22′) quadriert und mit ε_1 multipliziert gibt ferner

$$(25)\quad \varepsilon_1 e_1^2+\varepsilon_2 e_2^2+\varepsilon_3 e_3^2 = (\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right) = (\alpha e_1+\cdots)^2\, Q,$$

falls

$$Q = \frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\beta^2}{\varepsilon_2\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\gamma^2}{\varepsilon_3\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\quad\text{gesetzt wird.}$$

Schließlich

$$(26)\quad \varepsilon_1^2 e_1^2+\varepsilon_2^2 e_2^2+\varepsilon_3^2 e_3^2 = (\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\left(\frac{\alpha}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right) = (\alpha e_1+\cdots)^2\cdot R,$$

falls

$$R = \frac{\alpha^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\beta^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\frac{\gamma^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\quad\text{gesetzt wird.}$$

—

Multipliziert man andrerseits (22) mit e_1, so erhält man

$$e_1^2+e_2^2+e_3^2 = \frac{1}{\varepsilon}(\varepsilon_1 e_1^2+\varepsilon_2 e_2^2+\varepsilon_3 e_3^2)+(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2 = (25)\ (\alpha e_1+\cdots)^2\left(\frac{Q}{\varepsilon}+1\right)$$

und zugleich (24) $\qquad = (\alpha e_1+\cdots)^2\cdot P.$ Also

$$(27)\qquad P = \frac{Q}{\varepsilon}+1.$$

Multipliziert man (22) mit $\varepsilon_1 e_1$, so erhält man

$$\varepsilon_1 e_1^2+\varepsilon_2 e_2^2+\varepsilon_3 e_3^2 = \frac{1}{\varepsilon}(\varepsilon_1^2 e_1^2+\varepsilon_2^2 e_2^2+\varepsilon_3^2 e_3^2)+0\ (21a) = (\alpha e_1+\cdots)^2\cdot\frac{R}{\varepsilon}\ (26)$$

und zugleich (25) $\qquad = (\alpha e_1+\cdots)^2\cdot Q.$ Also

$$(28)\qquad Q = \frac{R}{\varepsilon},\quad \text{daher (27)}\quad P = \frac{R}{\varepsilon^2}+1.$$

Quadriert man (20b), so wird

$$h_1^2+h_2^2+h_3^2 = \varepsilon\cdot[(\gamma^2e_2^2+\beta^2e_3^2-2\beta\gamma e_2e_3)+\cdots]$$

$$= \varepsilon\cdot[e_1^2(\beta^2+\gamma^2)+\cdots-\alpha e_1(\beta e_2+\gamma e_3)-\cdots] = \varepsilon[(e_1^2+e_2^2+e_3^2)-(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2]$$

$$= (24)\ (\alpha e_1+\cdots)^2\,\varepsilon(P-1) = \text{nach (27)}$$

$$(29)\quad = h_1^2+h_2^2+h_3^2 = (\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\cdot Q = (25)\ \varepsilon_1e_1^2+\varepsilon_2e_2^2+\varepsilon_3e_3^2.$$

(22′) mit $\dfrac{\alpha}{\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3}$ multipliziert, gibt

$$(30)\qquad \frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}+\frac{\beta^2}{\varepsilon_2\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}+\frac{\gamma^2}{\varepsilon_3\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)} = 1.$$

Wir können jetzt die in (11) als Funktionen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ berechneten Energien E, M, K, V, Σ, $\mathfrak{S}$ durch die eine Größe $(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)$ ausdrücken. Setzen wir nämlich für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Werte (12*) in (11) ein und gehen gleich zu Raumzeitmitteln über, so wird

$$E = \frac{1}{2}(\overline{\mathfrak{E}_x^2}+\overline{\mathfrak{E}_y^2}+\overline{\mathfrak{E}_z^2}) = \frac{1}{2}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{2}\,(e_1^2+e_2^2+e_3^2)$$

$$M = \frac{1}{2}(\overline{\mathfrak{H}_x^2}+\overline{\mathfrak{H}_y^2}+\overline{\mathfrak{H}_z^2}) = \frac{1}{2}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{2}\,(h_1^2+h_2^2+h_3^2)$$

$$K = \frac{Ne^2}{m}\,\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,\overline{\mathfrak{E}_x^2}+\cdots\right] = \frac{1}{2}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{2}\,\frac{Ne^2}{m}\left[\frac{\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,e_1^2+\cdots\right]$$

$$V = \frac{Ne^2}{m}\,\frac{1}{2}\left[\frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,\overline{\mathfrak{E}_x^2}+\cdots\right] = \frac{1}{2}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{2}\,\frac{Ne^2}{m}\left[\frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,e_1^2+\cdots\right]$$

$$\Sigma = E+M+K+V = \frac{1}{2}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{2}\left[(h_1^2+h_2^2+h_3^2)+e_1^2\left(1+\frac{Ne^2}{m}\,\frac{\omega_1^2+\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\right)+\right.$$

$$\left.+\,e_2^2(\cdots)+e_3^2(\cdots)\right]$$

und mit Benutzung von (24) (29) (22′)

$$E = \frac{1}{2.8.2}\,(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\cdot\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

$$M = \quad\text{„}\qquad\text{„}\qquad\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

$$(31)\quad K = \quad\text{„}\qquad\text{„}\qquad\left[\frac{Ne^2}{m}\,\frac{\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

$$V = \quad\text{„}\qquad\text{„}\qquad\left[\frac{Ne^2}{m}\,\frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

$$\Sigma = \quad\text{„}\qquad\text{„}\qquad\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(1+\varepsilon_1+\frac{Ne^2}{m}\,\frac{\omega_1^2+\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\right)+\cdots\right]$$

Darin kann man noch $1+\varepsilon_1+\frac{Ne^2}{m}\frac{\omega_1^2+\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}$ durch $2\left(\varepsilon_1+\omega^2\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)}\right)$ ersetzen, wie man sich durch Differentiation von $\varepsilon_1=1+\frac{Ne^2}{m}\frac{1}{\omega_1^2-\omega^2}$ überzeugt:

$$(31')\qquad \Sigma=\frac{1}{8.2}(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\cdot\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1+\omega^2\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)}\right)+\cdot\cdot\right].$$

Das Verhältnis

$$(32)\qquad E:M:K:V:\Sigma=\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdot\cdot\right]:\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdot\cdot\right]:$$
$$:\left[\frac{Ne^2}{m}\frac{\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdot\cdot\right]:\left[\frac{Ne^2}{m}\frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdot\cdot\right]:$$
$$:\left[\frac{2\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1+\omega^2\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)}\right)+\cdot\cdot\right]$$

hängt also ab von $\varepsilon(\alpha,\beta,\gamma,\omega)$ (17) und $\alpha,\beta,\gamma,\omega$.

Die Gesamtenergie Σ ist der elektromagnetische Ausdruck für die Plancksche Strahlungsdichte u, soweit sie von der Eigenschwingung (12*) hervorgerufen wird.

Wir wollen jetzt noch das bisher unbewiesene Resultat (4) ableiten. Die Flächenstrahlung $\mathfrak{K}_\nu d\Omega$ im Öffnungswinkel $d\Omega$ erhält man in der phänomenologischen Strahlungstheorie durch Auflösung der gesamten Strahlung in eine Summe von verschieden gerichteten Strahlenbündeln. Das elektromagnetische Äquivalent dieser Intensität $\mathfrak{K}_\nu$, soweit sie von der Schwingung (12*) hervorgerufen wird, erhält man daher durch Zerlegung der stehenden Schwingung (12*) in (acht) fortschreitende Wellen und Berechnung der zugehörigen (acht) Energieströme: (12*) läßt sich so schreiben:

$$(33)\qquad \begin{aligned}\mathfrak{E}_x=\frac{e_1}{8}\Big\{&-\cos\left[\omega t-\frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right]-\cos\left[\omega t+\frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right]\\&-\cos\left[\omega t-\frac{\pi}{l}(ax-by-cz)\right]-\cos\left[\omega t+\frac{\pi}{l}(ax-by-cz)\right]\\&+\cos\left[\omega t-\frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right]+\cos\left[\omega t+\frac{\pi}{l}(ax+by-cz)\right]\\&+\cos\left[\omega t-\frac{\pi}{l}(ax-by-cz)\right]+\cos\left[\omega t+\frac{\pi}{l}(ax-by+cz)\right]\Big\}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{H}_x = \frac{h_1}{8}\Big\{ &+\cos\left[\omega t - \frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right] - \cos\left[\omega t + \frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right] \\
&+\cos\left[\omega t - \frac{\pi}{l}(ax-by-cz)\right] - \cos\left[\omega t + \frac{\pi}{l}(ax-by-cz)\right] \\
&+\cos\left[\omega t - \frac{\pi}{l}(ax+by-cz)\right] - \cos\left[\omega t + \frac{\pi}{l}(ax+by-cz)\right] \\
&+\cos\left[\omega t - \frac{\pi}{l}(ax-by+cz)\right] - \cos\left[\omega t + \frac{\pi}{l}(ax-by+cz)\right]\Big\}.
\end{aligned} \tag{33}
$$

Durch zyklische Vertauschung der a b c und der Indices von e und h erhält man die Zerlegung der übrigen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$. Da nach (15)

$$
\cos\left[\omega t - \frac{\pi}{l}(ax+by+cz)\right] = \cos\omega\left(t - \frac{\pi\sqrt{a^2+b^2+c^2}}{l\omega}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right) =
$$

$$
= (18)\quad \cos\omega\left(t - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right)
$$

ist, ergibt sich (33) als Zerlegung in acht Wellen, welche mit der Phasengeschwindigkeit

$$
\Phi = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \tag{34}
$$

in den acht optisch gleichwertigen Richtungen mit den Richtungskosinussen $\pm\alpha$, $\pm\beta$, $\pm\gamma$ fortschreiten. Die zugehörige Gruppengeschwindigkeit (2) ist

$$
\Gamma = 1 : \frac{d\left(\frac{\omega}{\Phi}\right)}{d\omega} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \omega\frac{d\frac{1}{\Phi}}{d\omega}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon} + \omega\frac{d\sqrt{\varepsilon}}{d\omega}} = \tag{34'}
$$

$$
\Gamma = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon + \omega^2\frac{d\varepsilon}{d(\omega^2)}}.
$$

Wir betrachten zunächst nur die erste der acht Wellen (33), welche in der Normalenrichtung $+\alpha$, $+\beta$, $+\gamma$ fortschreitet:

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^1 &= -\frac{e_1}{8}\cos\omega\left(t - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right) \\
\mathfrak{H}_x^1 &= \frac{h_1}{8}\cos\omega\left(t - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right) \quad \text{etc.}
\end{aligned} \tag{35}
$$

Die x-Komponente ihres mittleren Energiestroms (11) ist

$$\overline{\mathfrak{S}_x^1} = c(\overline{\mathfrak{E}_y^1}\,\mathfrak{H}_z^1 - \overline{\mathfrak{E}_z^1}\,\mathfrak{H}_y^1) = \frac{c}{8.8.2}(-e_2 h_3 + e_3 h_2) = \text{nach (20b)}$$

$$= \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{8.8.2}[\alpha(e_1^2+e_2^2+e_3^2) - e_1(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)] = \text{nach (22')\ (24)}$$

$$= \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{8.8.2}(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2\left(\alpha P - \frac{\alpha}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)$$ (Bedeutung von P siehe Gl. (24)

entsprechend $\overline{\mathfrak{S}_y^1}$, $\overline{\mathfrak{S}_z^1}$. Die Richtungskosinusse $\alpha'\ \beta'\ \gamma'$ des Strahls $\overline{\mathfrak{S}_1}$, für welche gilt $\alpha' : \beta' : \gamma' = \overline{\mathfrak{S}_x^1} : \overline{\mathfrak{S}_y^1} : \overline{\mathfrak{S}_z^1}$, haben also das Verhältnis

$$\alpha' : \beta' : \gamma' = \alpha\left(P - \frac{1}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right) : \beta\left(P - \frac{1}{\varepsilon_2\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right) : \gamma\left(P - \frac{1}{\varepsilon_3\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)$$

Wegen $\alpha'^2+\beta'^2+\gamma'^2 = 1$ wird daher

$$\alpha' = \alpha\left(P - \frac{1}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right) : \sqrt{\alpha^2\left(P - \frac{1}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)^2 + \beta^2(\ )^2 + \gamma^2(\ )^2}$$

während der Betrag S_1 des Energiestroms wird

$$S_1 = \alpha'\overline{\mathfrak{S}_x^1} + \beta'\overline{\mathfrak{S}_y^1} + \gamma'\overline{\mathfrak{S}_z^1} =$$

$$= \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{8:8.2}(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2 \times \sqrt{\alpha^2\left(P - \frac{1}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)^2 + \beta^2(\ )^2 + \gamma^2(\ )^2}$$

Der Radikand ist gleich

$$P^2(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2) + P - 2P\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)} + \cdots\right) = (30)\ P^2 + P - 2P = P(P-1),$$

daher

$$\alpha' = \frac{\alpha\left(P - \frac{1}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right)}{\sqrt{P(P-1)}}$$

$$S_1 = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{8.8.2}(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2 \cdot \sqrt{P(P-1)},\ \text{und wegen (27)}$$

$$(36)\qquad S_1 = \frac{c}{8.8.2}(\alpha e_1+\beta e_2+\gamma e_3)^2 \cdot \sqrt{P \cdot Q}.$$

Für den Winkel ξ zwischen Strahl und Wellennormale gilt

$$\cos\xi = \alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma' = \left\{(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)\,P - \left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)} + \cdot\cdot\right)\right\} : \sqrt{P(P-1)}$$

$$= \text{wegen (30)}$$

$$(37)\qquad \begin{cases} \cos\xi = \dfrac{P-1}{\sqrt{P(P-1)}} = \sqrt{\dfrac{P-1}{P}} = (27)\sqrt{\dfrac{Q}{\varepsilon\,.\,P}} \\ \sin\xi = \sqrt{1-\dfrac{P-1}{P}} = \sqrt{\dfrac{1}{P}}\,. \end{cases}$$

Schließlich berechnen wir noch die Ableitung $\dfrac{d\varepsilon}{d(\omega^2)}$ der Größe ε (17) bei festen $\alpha\,\beta\,\gamma$. Dazu benutzen wir die Fresnelsche Beziehung (19):

$$(19)\qquad \frac{\alpha^2}{\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}} + \frac{\beta^2}{\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}} + \frac{\gamma^2}{\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}} = 0 = F(\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3, \varepsilon),$$

welche bei gegebenen $\alpha\,\beta\,\gamma$ die Abhängigkeit des ε von $\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3$ ausdrückt. Es ist

$$\frac{dF}{d(\omega^2)} = 0 = \left(\frac{\partial F}{\partial\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)} + \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_2}\frac{d\varepsilon_2}{d(\omega^2)} + \frac{\partial F}{\partial\varepsilon_3}\frac{d\varepsilon_3}{d(\omega^2)}\right) + \frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{d(\omega^2)}, \quad \text{also}$$

$$\frac{d\varepsilon}{d(\omega^2)} = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)} + \cdot\cdot\right)}{\left(-\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)}.$$

Nun ist

$$\frac{\partial F}{\partial\varepsilon_1} = -\frac{\alpha^2}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\frac{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon_1}\right)}{\partial\varepsilon_1} = \frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial\varepsilon} = \frac{-\alpha^2}{\varepsilon^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2} - - = -\frac{1}{\varepsilon^2}\cdot R = (28) -\frac{Q}{\varepsilon}$$

$$\frac{\partial F}{\partial\varepsilon} = -\frac{Q}{\varepsilon}. \quad \text{Also}$$

$$(38)\qquad \frac{de}{d(\omega^2)} =$$

$$= \frac{\varepsilon}{Q}\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\frac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)} + \frac{\beta^2}{\varepsilon_2^2\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\frac{d\varepsilon_2}{d(\omega^2)} + \frac{\gamma^2}{\varepsilon_3^2\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\frac{d\varepsilon_3}{d(\omega^2)}\right).$$

Wir sind jetzt im Stande, den Energiestrom der Welle 1

$$(36) \qquad S_1 = \frac{c}{8.8.2}(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)^2 \cdot \sqrt{P.Q}$$

in Beziehung zu setzen mit der von allen acht Wellen hervorgerufenen räumlichen Dichte (31′)

$$(31') \qquad \Sigma = \frac{1}{8.2}(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)^2 \left\{ \frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon}\right)^2} \left(\varepsilon_1 + \omega^2 \frac{d\varepsilon_1}{d\omega^2}\right) + \cdots \right\}$$

Die Welle 1 allein (35) ruft im Raumzeitmittel nur den achten Teil $\frac{\Sigma}{8}$ der räumlichen Dichte hervor. Man findet nun zwischen $\frac{\Sigma}{8}$ und S_1 die Beziehung

$$(39) \qquad \frac{\Sigma}{8} = S_1 \cdot \frac{\cos\xi}{\Gamma}.$$ Denn es ist

$$\frac{S_1 \cos\xi}{\Gamma} = (36)\,(37)\,(34') \; \frac{c}{8.8.2}(\alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3)^2 \sqrt{P.Q} \cdot \sqrt{\frac{Q}{\varepsilon P}} \cdot \frac{\varepsilon + \omega^2 \frac{d\varepsilon}{d\omega^2}}{c\sqrt{\varepsilon}} =$$

$$= \frac{(\alpha e_1 + \cdots)^2}{8.8.2} \frac{Q}{\varepsilon}\left(\varepsilon + \omega^2 \frac{d\varepsilon}{d\omega^2}\right) = \frac{(\alpha e_1 + +)^2}{8.8.2}\left(Q + \omega^2 \frac{Q}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\omega^2}\right) = (38)$$

$$= \frac{(\alpha e_1 + \cdots)^2}{8.8.2}\left\{\left(\frac{\alpha^3}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon}\right)^1} + \cdots\right) + \omega^2\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon}\right)^2} \frac{d\varepsilon_1}{d\omega^2} + \cdots\right)\right\} =$$

$$= \frac{(\alpha e_1 + \cdots)^2}{8.8.2}\left\{\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1 + \omega^2 \frac{d\varepsilon_1}{d\omega^2}\right) + \cdots\right\} = (31') \; \frac{\Sigma}{8}$$

Ebenso ergibt sich

$$(39') \qquad \frac{\Sigma}{8} = S_1 \frac{\cos\xi}{\Gamma} = S_2 \frac{\cos\xi}{\Gamma} = \cdots = S_8 \frac{\cos\xi}{\Gamma}.$$

Dieses Resultat kann anschaulich folgendermaßen gedeutet werden: Die Energie strömt im dispergierenden Kristall in den 8 gleichwertigen Strahlrichtungen $\pm\alpha' \pm \beta' \pm \gamma'$ mit der Geschwindigkeit $\frac{\Gamma}{\cos\xi}$, wo Γ die Gruppengeschwindigkeit der Wellenebenen in der Normalenrichtung $\pm\alpha \pm \beta \pm \gamma$, ξ der Winkel zwischen Strahl und Wellennormale ist.

Die vorige Rechnung ist zunächst nur für Anwesenheit der einen stehenden Einzelwelle (12*) durchgeführt worden. Besteht der aus (12*) durch Hinzunahme der gestrichenen Koeffizienten $e_1' \ldots h_3'$ entstehende Schwingungszustand (12), und sind ferner Schwingungen (12) mit andern Worten a b c (also nach (18) andern Frequenzen ω) vorhanden, so setzen sich die Raumzeitmittel der von den verschiedenen Schwingungen hervorgerufenen Energien additiv zusammen, und zwar bei verschiedenen Frequenzen wegen ihrer Inkohärenz, bei den unter sich kohärenten Schwingungen (12) und (12*) wegen ihres orthogonalen Charakters.

Es gilt daher (39) auch noch, wenn man über alle Energien summiert, welche von Schwingungszuständen herrühren, deren Frequenzen in einem Interwall ω bis $\omega + d\omega$, deren Wellennormalen in den acht Kegelöffnungen $d\Omega$ mit den Erzeugenden $\pm\alpha \pm\beta \pm\gamma$, und deren Strahlrichtungen in den zugehörigen Kegelöffnungen $d\Theta$ mit den Erzeugenden $\pm\alpha' \pm\beta' \pm\gamma'$ liegen. Also ist nach (39)

$$\sum_{d\omega\, d\Theta} \frac{S_1 \cos\xi}{\Gamma} = \sum_{d\omega\, d\Omega} \frac{\Sigma}{8}, \quad \text{und da (§ 1)} \tag{39''}$$

$$\sum_{d\omega\, d\Theta} S_1 = \Re_\Theta\, d\Theta\, d\nu \sum_{d\omega\, d\Omega} \frac{\Sigma}{8} = u_\Omega\, d\Omega\, d\nu \text{ ist, wird aus (39'')} \tag{40}$$

$$\frac{\Re_\Theta\, d\Theta \cos\xi}{\Gamma_\Omega} = u_\Omega\, d\Omega. \tag{41}$$

Das ist die in § 1, Gleichung 4 ohne Beweis angeführte Beziehung zwischen der Energiedichte $u_\Omega\, d\Omega$ der Wellen im Normalenkegel Ω, $d\Omega$ und der Flächenstrahlung $\Re_\Theta\, d\Theta$ im zugehörigen Strahlenkegel Θ, $d\Theta$. Damit ist die dort abgeleitete thermodynamische Beziehung (6'') bewiesen, daß

$$u_\Omega\, \Phi_\Omega^2\, \Gamma_\Omega \tag{6''}$$

eine universelle Funktion der Schwingungszahl und Temperatur ist.

§ 3. Abzählung der Eigenschwingungen.

Die Energiedichten u_Ω in einem Kristall und $u_{\Omega_0}^0$ im Vakuum wollen wir jetzt wieder auffassen als Summe von Eigenschwingungsenergien in einem Kristallwürfel bezw. in einem Würfelhohlraum, d. h. nach (40)

$$u_\Omega\, d\nu = \sum_{d\omega\, d\Omega} \frac{\Sigma}{8}, \quad u^0_{\Omega_0}\, d\nu = \sum_{d\omega\, d\Omega_0} \frac{\Sigma^0}{8}.$$

Es gilt dann nach (6″) die Beziehung

$$\sum_{d\omega\, d\Omega} \Phi^2_\Omega\, \Gamma_\Omega \frac{\Sigma}{8} = \sum_{d\omega\, d\Omega_0} c^3 \frac{\Sigma^0}{8}. \tag{42}$$

Nun gehören zum Frequenzintervall ω bis $\omega + d\omega$, im Öffnungswinkel $d\Omega = 1$ der Richtungskosinusse $\pm\alpha \pm\beta \pm\gamma$, eine bestimmte Anzahl $dZ_\Omega = \frac{dZ_\Omega}{d\omega} \cdot d\omega$ Eigenschwingungen im Kristallwürfel bezw. $dZ^0 = \frac{dZ^0}{d\omega} d\omega$ im Ätherwürfel. Diese Anzahl ist[1])

$$(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2) \cdot d(\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}),$$

wobei im Kristall (18) im Vakuum ($\varepsilon = 1$)

$$\left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2 (\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2) = \varepsilon(\alpha\beta\gamma\omega), \quad \left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)^2 (\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2) = 1$$

gilt. Es ist also im Kristallwürfel l^3:

$$dZ_\Omega = \varepsilon \left(\frac{l\omega}{\pi c}\right)^2 \cdot \frac{l}{\pi c}\, d(\sqrt{\varepsilon} \cdot \omega) = \varepsilon \left(\frac{l}{\pi c}\right)^3 \omega^2 \left(\sqrt{\varepsilon} + \omega \frac{d\sqrt{\varepsilon}}{d\omega}\right) d\omega.$$

im Ätherwürfel l_0^3

$$dZ^0 = \left(\frac{l_0}{\pi c}\right)^3 \omega^2\, d\omega.$$

Nun ist aber (34) (34′)

$$\Phi^2 = \frac{c^2}{\varepsilon}$$

$$\Gamma = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon} + \omega \frac{d\sqrt{\varepsilon}}{d\omega}},$$

Also wird

$$\frac{dZ_\Omega}{l^3} \cdot \Phi^2 \Gamma = \frac{dZ^0}{l_0^3} \cdot c^3. \tag{42′}$$

Aus (42) wird daher, wenn wir eine Summe von Größen ersetzen durch den Mittelwert der Größen multipliziert mit der Zahl der Summenglieder:

$$dZ_\Omega \cdot \frac{\Sigma}{8} \cdot \Phi^2_\Omega \Gamma_\Omega = dZ_0 \cdot \frac{\Sigma^0}{8} \cdot c^3$$

also nach (42′)

1) Planck l. c. pag. 176.

(43) $$\Sigma l^3 = \Sigma l_0^3.$$

Da rechts eine von Ω unabhängige Größe steht, hat man das Resultat:

Die mittlere Gesamtenergie Σl^3 einer Eigenschwingung im Kristall ist nur eine Funktion der Frequenz ω und Temperatur T, und hängt nicht ab von ihrer Richtung $\Omega(\pm\alpha \pm\beta \pm\gamma)$ im Kristall. Sie erhält denselben Energiebetrag wie eine Eigenschwingung der gleichen Frequenz und Temperatur im Ätherwürfel.

Da im Kristall nach Wahl von ε_+ oder ε_- jede Eigenschwingung einen bestimmten Polarisationszustand hat und noch 2 Freiheitsgrade besitzt (S. 19), und auch im Vakuum jede Eigenschwingung bei festgelegter Polarisation noch 2 Freiheitsgrade enthält, läßt sich das Resultat (43) auch so aussprechen:

Infolge der wechselnden Dispersion und Anisotropie ändert sich zwar die Zahl $2 . dZ$ der Freiheitsgrade im Frequenzintervall ω bis $\omega + d\omega$ und im Normalenkegel $d\Omega(\pm\alpha \pm\beta \pm\gamma)$ von Kristall zu Kristall. Andrerseits ändert sich aber wegen der thermodynamisch zu fordernden Universalität von $u_\Omega \Phi^2_\Omega \Gamma_\Omega$ auch die Strahlungsdichte u_Ω und zwar gerade so, daß jeder Freiheitsgrad in allen Medien die gleiche Gesamtenergie Σ erhält.

Besteht nun im Vakuum die Planck'sche Strahlung

$$u^0_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

also wegen $u^0_\nu = 2\int u^0_\Omega d\Omega = 8\pi u^0_\Omega$

$$u^0_\Omega d\nu = \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

so wird

$$\frac{h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = u^0_\Omega d\nu = \frac{\overline{\Sigma^0}}{8} dZ^0 = \frac{\overline{\Sigma^0}}{8} \frac{l^3}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega,$$

also wegen $\omega = 2\pi\nu$

(44)
$$\begin{cases} \overline{\Sigma^0} . l^3 = \dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ \overline{\Sigma} . l^3 = \dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \end{cases}$$

und wegen (43) auch

d. h. jeder Freiheitsgrad bekommt in allen durchsichtigen Medien die Gesamtenergie $\dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$.

Dieses einfache Gesetz gilt nur für die Gesamtenergie Σ, welche (S. 15) durch spezielle, elektronentheoretisch gerechtfertigte, Wahl der willkürlichen Konstante in der Energiegleichung (10′) eingeführt wurde, aber keineswegs für ihre Bestandteile E, M, K, V. Denn gilt im Kristall vom Volumen $l^3 = 1$ nach (44)

$$\Sigma = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}, \tag{44′}$$

so folgt aus dem elektromagnetisch berechneten Verhältnis (32)

$$(45)\quad \begin{cases} E = \dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\cdot\left(\dfrac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right):2\left[\dfrac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1+\omega^2\dfrac{d\varepsilon_1}{d(\omega^2)}\right)+\cdots\right] \\ \bar{M} = \text{„} \cdot\left(\dfrac{\alpha^2}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right):2[\quad — \quad — \quad] \\ K = \text{„} \cdot\left(\dfrac{N\varepsilon^2}{m}\dfrac{\omega^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\cdot\dfrac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right):2[\quad — \quad] \\ \bar{V} = \text{„} \cdot\left(\dfrac{N\varepsilon^2}{m}\dfrac{\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\cdot\dfrac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right):2[\quad — \quad]. \end{cases}$$

Es sind also $E\,M\,K\,\bar{V}$ keineswegs universelle Funktionen der Frequenz ω, sondern hängen in komplizierter Weise von der Elektronenzahl N, von den Eigenfrequenzen $\omega_1\,\omega_2\,\omega_3$ und von der Richtung $\Omega(\pm\alpha\pm\beta\pm\gamma)$ ab.

§ 4. Quantentheoretischer Teil.

Bei zeitlich ungestörten Eigenschwingungen stehen die verschiedenen Energiearten im dispergierenden Kristall (nicht nur ihre statistischen Mittelwerte (45)) in dem elektronentheoretisch festbestimmten Verhältnis (32). Die Entropie und damit das Energiespektrum des Kristalls wird aber wesentlich davon abhängen, ob auch bei ungeordneter Temperaturstrahlung das Verhältnis (32) erfüllt ist, oder ob be-

reits innerhalb jeder Eigenschwingung Schwankungen von $E:M:K:V$ um das Normalverhältnis (32) vorkommen können. Bei der quantentheoretischen Behandlung der Strahlung wird man in beiden Fällen auf ganz verschiedene Art vorgehen müssen. Regelt sich nämlich auch bei ungeordneter Strahlung der Energieausgleich zwischen den verschiedenen Energiearten einer Eigenschwingung rein elektromagnetisch, so wird ein unregelmäßiger (für den Entropiewert in Rechnung zu ziehender) Quantenaustausch nur zwischen verschiedenen Eigenschwingungen vorkommen; und zwar können entweder die Gesamtenergien Σ (Fall A s. u.) oder die Ätherenergien $E+M$ (Fall B) oder die Elektronenenergien $K+V$ (Fall C) gegenseitig Quanten austauschen. Sind dagegen innerhalb jeder Eigenschwingung noch Schwankungen der einzelnen Energiearten um das Normalverhältnis (32) zugelassen, so werden diese Schwankungen einen besonderen Beitrag zur Entropie des Kristalls abgeben und die spektrale Energieverteilung mit beeinflussen (Fall D). Nun kann aber nach den Ergebnissen des § 3 nur diejenige Quantenverteilung die richtige sein, bei welcher der statistische Mittelwert der Gesamtenergie Σ über viele Eigenschwingungen im Frequenzintervall $d\omega$ und im Öffnungswinkel $d\Omega$ den thermodynamisch zu fordernden Wert (44′) erhält. Dadurch ist eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Auffassungen (Fall A, B, C, D) möglich.

Fall A. Quantenaustausch zwischen den Gesamtenergien Σ der verschiedenen Eigenschwingungen; elektromagnetischer Energieausgleich innerhalb jeder Eigenschwingung.

Wir betrachten im Kristallwürfel vom Volumen 1 P Eigenschwingungen mit je 2 Freiheitsgraden, deren Schwingungszahlen im Intervall ν bis $\nu+d\nu$, deren Richtungen $\Omega(\pm\alpha\pm\beta\pm\gamma)$ im Kegel $d\Omega$ und deren Polarisationen in einer der beiden zu $\nu, \alpha\beta\gamma$ gehörigen Richtungen liegen. Ihre gesamte Energie

$$\Sigma_1+\Sigma_2+\cdots\Sigma_p = P.\Sigma$$

setzen wir auf W verschiedene Arten (Komplexionen) aus N Quanten $h\nu$ zusammen:

$$P.\bar{\Sigma} = N.h\nu \tag{46}$$

derart, daß bei jeder Komplexion auf Σ_1 und auf Σ_2, $\Sigma_3 \ldots \Sigma_p$ eine ganze Zahl von Quanten fällt. Als verschieden sollen zwei Komplexionen dann gelten, wenn mindestens eine Eigenschwingung bei der einen Verteilung eine andre Anzahl Quanten erhält als bei der zweiten Verteilung. Dann ist die Zahl der verschiedenen Komplexionen

$$W = \frac{(N+P-1)!}{N!(P-1)!}\ ^{1})$$

1) Planck, l. c. § 148.

also bei großem N und P die Entropie (PS) der P Schwingungen:

$$PS = k \lg W = Pk\left\{\left(\frac{N}{P}+1\right)\lg\left(\frac{N}{P}+1\right) - \frac{N}{P}\lg\frac{N}{P}\right\}, \text{ also}$$

$$\frac{d(PS)}{dN} = k \lg\left[\left(\frac{N}{P}+1\right) : \frac{N}{P}\right] \text{ und zugleich nach (46)}$$

$$\frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN} = h\nu.$$

Für die Temperatur T der P Schwingungen gilt die thermodynamische

$$\text{Beziehung } \frac{1}{T} = \frac{d(P\bar{S})}{d(P\bar{\Sigma})} = \frac{d(P\bar{S})}{dN} : \frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN}, \text{ also}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu}\lg\left[\left(\frac{N}{p}+1\right) : \frac{N}{p}\right], \text{ daher}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{N}{P} = \dfrac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \text{ und zugleich nach (46)} \\ \\ \dfrac{N}{P} = \dfrac{\bar{\Sigma}}{h\nu}. \quad \text{Also ergibt sich} \end{array}\right.$$

$$\bar{\Sigma} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \text{ in Übereinstimmung mit (45).}$$

Fall B. Quantenaustausch zwischen den Ätherenergien $E+M$; elektromagnetischer Energieausgleich innerhalb jeder Eigenschwingung.

Setzen wir dagegen die Ätherenergie der P Schwingungon

$$(E+M)_1 + (E+M)_2 + \cdots (E+M)_p = P \,.\, \overline{E+M}$$

jedesmal aus N Quanten $h\nu$ zusammen:

$$P \,.\, (\overline{E+M}) = N \,.\, h\nu \tag{47}$$

derart, daß bei jeder Komplexion auf $(E+M)_1$ und auf $(E+M)_2 \ldots (E+M)_p$ jedesmal eine ganze Zahl von Quanten fällt, so ist die Zahl der verschiedenen Komplexionen (wie oben)

$$W = \frac{(N+P-1)!}{N!\,(P-1)!}, \text{ also}$$

$$\frac{d(PS)}{dN} = k \,.\, \lg\left[\left(\frac{N}{P}+1\right) : \frac{N}{P}\right].$$

Ist nun β das aus (32) zu entnehmende Verhältnis

$$(48)\quad \beta = \frac{\Sigma}{E+M} = 2\cdot\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1+\omega^2\frac{d\varepsilon_1}{d\omega^2}\right)+\cdots\right]:\left[\frac{\alpha^2+\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

so wird die Gesamtenergie der P Schwingungen

$$P\,.\,\bar{\Sigma} = P(\bar{E}+\bar{M})\,.\,\beta = (47)\ N\,.\,h\nu\,.\,\beta, \quad \text{also}$$

$$\frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN} = \beta\,.\,h\nu, \quad \frac{N}{P} = \frac{\bar{\Sigma}}{\beta h\nu}.$$

Für die Temperatur der P Eigenschwingungen gilt die thermodynamische Beziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{d(PS)}{d(P\bar{\Sigma})} = \frac{d(PS)}{dN} : \frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN}, \quad \text{also}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\beta\,.\,h\nu}\cdot\lg\left[\left(\frac{N}{P}+1\right):\frac{N}{P}\right], \quad \text{daher}$$

$$\begin{cases} \dfrac{N}{P} = \dfrac{1}{e^{\frac{\beta h\nu}{kT}}-1} & \text{und zugleich} \\ \dfrac{N}{P} = \dfrac{\bar{\Sigma}}{\beta\,.\,h\nu} & \text{also wird} \end{cases}$$

$$\bar{\Sigma} = \frac{\beta\,.\,h\nu}{e^{\frac{\beta h\nu}{kT}}-1}$$

im Widerspruch zu der thermodynamisch geforderten Beziehung (45).

Fall C. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man in der gleichen Weise die Elektronenenergie $K+V$ aus Quanten zusammensetzt; nur tritt statt der Konstanten β (48) eine andre aus (32) zu entnehmende Konstante γ auf:

$$(49)\qquad \gamma = \frac{\Sigma}{K+V} = 2\,.\left[\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}\left(\varepsilon_1+\omega^2\frac{d\varepsilon_1}{d\omega^2}\right)+\cdots\right]:$$

$$\left[\frac{Ne^2}{m}\,\frac{\omega^2+\omega_1^2}{(\omega_1^2-\omega^2)^2}\,\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdots\right]$$

Entsprechend bei Quantenverteilung auf irgend eine andere Energieart.

Fall D. Gleichzeitig Quantenverteilung auf Äther- und Elektronenenergie; innerhalb einer Eigenschwingung werden Schwankungen um das Normalverhältnis (32) zugelassen:

Hat man N Quanten $h\nu$ zu verteilen und setzt man die Ätherenergie der P Schwingungen

$$(E+M)_1 + \cdots (E+M)_p = P.\overline{(E+M)}$$

bei jeder Quantenverteilung aus N_1 Quanten, und gleichzeitig die Elektronenenergie

$$(K+V)_1 + \cdots (K+V)_p = P\overline{(K+V)}$$

jedesmal aus $N_2 = N - N_1$ Quanten zusammen, und fordert nur, daß die Mittelwerte $\overline{E+M}$ und $\overline{K+V}$ in dem elektromagnetisch berechneten Verhältnis $\beta : \gamma$ (48) (49) stehen sollen, so wird

$$P.\overline{E+M} = N_1.h\nu, \quad P.\overline{K+V} = N_2.h\nu \tag{50}$$

mit der Bedingung $N_1 : N_2 = \beta : \gamma$, $N_1 + N_2 = N$, also

$$N_1 = N \cdot \frac{\beta}{\beta+\gamma}, \quad N_2 = N\frac{\gamma}{\beta+\gamma}. \tag{50'}$$

Die Zahl der verschiedenen[1]) Verteilungsarten der $N_1 + N_2$ Quanten ist dann

$$W = \frac{(N_1+P-1)!}{N_1!\,(P-1)!} \cdot \frac{(N_2+P-1)!}{N_2!\,(P-1)!}$$

also die Entropie der P Schwingungen $P\bar{S} = k \lg W$ nach (50')

$$PS = Pk\left\{\left(\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}+1\right)\lg\left(\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}+1\right) - \frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}\lg\left(\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right)\right\} +$$

$$+ Pk\left\{\left(\frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}+1\right)\lg\left(\frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}+1\right) - \frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}\lg\left(\frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}\right)\right\}$$

also

$$\frac{d(PS)}{dN} = k\left\{\frac{\beta}{\beta+\gamma}\lg\left[\left(\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}+1\right):\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right]\right.$$

$$\left. + \frac{\gamma}{\beta+\gamma}\lg\left[\left(\frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}+1\right):\frac{N}{P}\frac{\gamma}{\beta+\gamma}\right)\right\},$$

während

$$\frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN} = \frac{d(N_1+N_2)h\nu}{dN} = h\nu \text{ ist.}$$

Für die Temperatur der P Schwingungen gilt thermodynamisch

---

1) Als verschieden sollen 2 Quantenverteilungen dann gezählt werden, wenn mindestens ein $(E+M)_q$ [oder ein $(K+V)_q$] bei der einen Verteilung eine andre Anzahl Quanten erhält als bei der zweiten Verteilung.

$$(51)\quad \frac{1}{T} = \frac{d(P\bar{S})}{dN} : \frac{d(P\bar{\Sigma})}{dN} = \frac{k}{h\nu}\left\{\frac{\beta}{\beta+\gamma}\lg\left[\left(\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}+1\right):\frac{N}{P}\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right]\right.$$
$$\left. + \frac{\gamma}{\beta+\gamma}\lg[\,.\,.]\right\}.$$

Damit sich der thermodynamisch richtige Wert (45)

$$\bar{\Sigma} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

ergibt, muß wegen $P\bar{\Sigma} = Nh\nu$

$$\frac{N}{P} = \frac{\bar{\Sigma}}{h\nu} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

sein. Setzt man aber diesen Wert für $\frac{N}{P}$ in (51) ein, so wird (51) nicht identisch befriedigt; die gleichzeitige Quantenverteilung auf Äther- und Elektronenenergie führt also zu einem Widerspruch gegen die Thermodynamik.

Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man in der gleichen Weise die Quanten gleichzeitig auf irgend eine andre Kombination zweier Energiearten, etwa auf $K+M$ und $E+V$ verteilt; nur treten an Stelle von β und γ dann andre Konstante auf.

Es führt also nur der Fall A zu der thermodynamisch geforderten Energie

$$\bar{\Sigma} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1},$$

sodaß sich folgendes Resultat ergibt:

In einem durchsichtigen dispergierenden Kristall regelt sich der Energieaustausch zwischen den verschiedenen Energiearten innerhalb jeder Eigenschwingung nicht statistisch, sondern rein elektromagnetisch, nicht nach der Quantentheorie, sondern nach der Dispersionstheorie. Ein statistischer Quantenaustausch findet nur zwischen den **Gesamtenergien** Σ der **verschiedenen** Eigenschwingungen statt.

Aus § 1 und § 2 ergaben sich ferner einige universelle Beziehungen für die Strahlung in Kristallen (S. 12, 13) und eine Beziehung zwischen Energieströmung und Gruppengeschwindigkeit (S. 26), aus § 3 die daraus abgeleitete universelle Beziehung für die Partialenergien gleichfarbiger Eigenschwingungen in verschiedenen Richtungen in verschiedenen Kristallen (S. 30).

Anhang zu Seite 12.

Sind $\alpha\beta\gamma$ die Richtungskosinusse der Wellennormalen $\mathfrak{Q}$ und ist $\alpha x+\beta y+\gamma z = 0$ die Gleichung der Trennungsebene, so verhalten sich im Kristall die Komponenten von $\mathfrak{E}$ nach den drei Hauptachsen xyz der anisotropen Elektronenbindung nach (22′) wie

$$e_1 : e_2 : e_3 = \frac{\alpha}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)} : \frac{\beta}{\varepsilon_2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)} : \frac{\gamma}{\varepsilon_3\left(\frac{1}{\varepsilon_3}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}$$
$$= \cos(\mathfrak{E}x) : \cos(\mathfrak{E}y) : \cos(\mathfrak{E}z),$$

während $\mathfrak{H}$ in der Ebene $\alpha x+\beta y+\gamma z = 0$ liegt. Die Tangentialkomponente $\mathfrak{H}_t$ von $\mathfrak{H}$ ist also $= |\mathfrak{H}|$, während

$$\mathfrak{E}_t = |\mathfrak{E}| \cos(\mathfrak{E}t) = |\mathfrak{E}| \sin(\mathfrak{E}\Omega)$$

ist. D. h.

$$\mathfrak{H}_t^2 = \mathfrak{H}_x^2+\mathfrak{H}_y^2+\mathfrak{H}_z^2 \text{ und}$$

$$\mathfrak{E}_t^2 = (\mathfrak{E}_x^2+\mathfrak{E}_y^2+\mathfrak{E}_z^2)[1-\cos^2(\mathfrak{E}\Omega)] = \mathfrak{E}^2 \cdot [1-(\cos(\Omega x)\cos(\mathfrak{E}x)+\cdot\cdot)^2]$$

$$= (22') \ \mathfrak{E}^2 \cdot \left|1-\left(\alpha \cdot \frac{\alpha}{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}+\cdot\cdot\right) : \sqrt{\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1^2\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2}+\cdot\cdot}\right|$$

$$= (30)\ (24)\ \mathfrak{E}^2 \cdot \left[1-\left(\frac{1}{\sqrt{P}}\right)^2\right] = \mathfrak{E}^2 \cdot \frac{P-1}{P}$$

$$= (25)\ (24)\ \frac{P-1}{P}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_x^2+\varepsilon_2\mathfrak{E}_y^2+\varepsilon_3\mathfrak{E}_z^2)\cdot\frac{P}{Q}$$

$$= (27)\ \frac{1}{\varepsilon}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_x^2+\varepsilon_2\mathfrak{E}_y^2+\varepsilon_3\mathfrak{E}_z^2) = (29)\ \frac{1}{\varepsilon}(\mathfrak{H}_x^2+\mathfrak{H}_y^2+\mathfrak{H}_z^2).$$

Also ist

a) $\qquad \sqrt{\varepsilon}\,|\mathfrak{E}_t| = |\mathfrak{H}_t|$ im Kristall und daher

a^0) $\qquad |\mathfrak{E}_t^0| = |\mathfrak{H}_t^0|$ im Äther.

Zur Bestimmung des Reflexionskoeffizienten benutzen wir I. nur das Gesetz von der Stetigkeit der Tangentialkomponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in der Grenzfläche, II. die Vorzeichenregel, daß bei senkrechtem Auffallen die Tangentialkomponente der magnetischen Feldstärke sich selbst parallel reflektiert wird, die der elektrischen Feldstärke sich umkehrt (Vergl. Drude, Optik, II. Abschnitt, Kap. 2, Nr. 4). Dann behandeln wir folgende 2 Fälle:

1. Fall. Senkrechte Reflexion auf der Seite des Kristalls. Zwei Wellen (‚) und („) mit entgegengesetzten Wellennormalen $\alpha\beta\gamma$ und

$-\alpha\ -\beta\ -\gamma$ im Kristall, eine Welle (o) mit $\alpha\beta\gamma$ im Äther. Wegen der Stetigkeit I bestehen die Gleichungen

$$\mathfrak{H}'_t + \mathfrak{H}''_t = \mathfrak{H}^0_t, \quad \mathfrak{E}'_t + \mathfrak{E}''_t = \mathfrak{E}^0_t$$

oder wegen der Vorzeichenregel II

$$|\mathfrak{H}'_t| + |\mathfrak{H}''_t| = |\mathfrak{H}^0_t|, \quad |\mathfrak{E}'_t| - |\mathfrak{E}''_t| = |\mathfrak{E}^0_t|$$

oder wegen (a)

$$|\mathfrak{H}'_t| + |\mathfrak{H}''_t| = |\mathfrak{H}^0_t|, \quad \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}|\mathfrak{H}'_t| - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}|\mathfrak{H}''_t| = |\mathfrak{H}^0_t|,$$

woraus sich berechnet

$$\mathfrak{H}''^2_t : \mathfrak{H}'^2_t = \mathfrak{H}''^2 : \mathfrak{H}'^2 = (1-\sqrt{\varepsilon})^2 : (1+\sqrt{\varepsilon})^2 = \left(1-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)^2 : \left(1+\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)^2$$

als Reflexionskoeffizient der magnetischen Energie bei senkrechter Inzidenz auf der Kristallseite. Im selben Verhältnis stehen aber nach (31) auch die übrigen Energiearten im auffallenden und reflektierten Licht.

2. Fall. Senkrechte Reflexion auf der Seite des Äthers. Zwei Wellen im Äther (o) und (oo) mit den Normalen $\alpha\beta\gamma$ und $-\alpha\ -\beta\ -\gamma$, eine Welle (,) im Kristall mit $\alpha\beta\gamma$. Hier ergibt sich

$$\mathfrak{H}^0_t + \mathfrak{H}^{00}_t = \mathfrak{H}'_t, \quad \mathfrak{E}^0_t + \mathfrak{E}^{00}_t = \mathfrak{E}'_t$$

oder wegen der Vorzeichenregel

$$|\mathfrak{H}^0_t| + |\mathfrak{H}^{00}_t| = |\mathfrak{H}'_t|, \quad |\mathfrak{E}^0_t| - |\mathfrak{E}^{00}_t| = \mathfrak{E}'_t$$

also wegen (a^0)

$$|\mathfrak{H}^0_t| + |\mathfrak{H}^{00}_t| = |\mathfrak{H}'_t|, \quad |\mathfrak{H}^0_t| - |\mathfrak{H}^{00}_t| = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}|\mathfrak{H}'_t|$$

woraus sich berechnet

$$(\mathfrak{H}^{00}_t)^2 : (\mathfrak{H}^0_t)^2 = (\mathfrak{H}^{00})^2 : (\mathfrak{H}^0)^2 = \left(1-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)^2 : \left(1+\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)^2$$

als Reflexionskoeffizient auf der Ätherseite.

Die Reflexionskoeffizienten bei senkrechter Inzidenz ergeben sich also auf beiden Seiten der Grenzfläche als gleich.

II. Zur spezifischen Wärme fester Körper.

Nach der Theorie von P. Debye[1]) sind die inneren Wärmebewegungen fester Körper als Superposition elastischer Eigenschwingungen mit verschiedenen Schwingungszahlen ν aufzufassen, von denen jede im Mittel die Planck'sche Energie

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

besitzt. Die Lagerungsdichte der Eigenschwingungen im akustischen Spektrum, welche von der Gestalt des festen Körpers unabhängig ist[2]), bestimmt Debye für den Fall einer elastischen Kugel mit kräftefreier Oberfläche. Einen einfacheren Weg zur Feststellung des akustischen Spektrums hat Sommerfeld in einer Vorlesung über Quantentheorie im W.-S. 1912/13 angegeben, nämlich für einen elastischen Würfel von der Kantenlänge 1 mit den „gemischten" Grenzbedingungen, daß normale Verrückungen und tangentiale Spannungen in den Würfelflächen verschwinden. Dort ergab sich[3]), daß zu jedem positiv ganzzahligen Wertetripel abc drei stehende Schwingungen gehören, deren Wellennormalen bei allen dreien die acht Richtungskosinusse

$$(1) \qquad \frac{\pm a}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \quad \frac{\pm b}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \quad \frac{\pm c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}},$$

deren Wellenlängen λ die Werte

$$(2) \qquad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{2}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}$$

und deren Schwingungszahlen ν die Werte

$$(3) \qquad \nu_1 = \nu_2 = c_{\text{trans}} \cdot \frac{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}{2}, \quad \nu_3 = c_{\text{long}} \cdot \frac{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}{2}$$

---

1) P. Debye, Ann. Phys. 39, 1912, p. 789—839.

2) H. Weyl, Matth. Ann. 71, 1911, p. 441—479.

3) R. Ortvay, Ann. Phys. 42, 1913, p. 745—760; vergl. auch die im wesentlichen identischen Resultate von Goldhammer, Phys. Ztschr. 14, 1913, p. 1185.

haben, wo c_{trans} und c_{long} die Schallgeschwindigkeiten für transversale bezw. longitudinale Wellen bedeuten und als unabhängig von ν vorausgesetzt werden.

Faßt man die Wertetripel abc als ganzzahlige Gitterpunkte in einem abc Koordinatensystem (Indexsystem) auf, so ist die Zahl der Gitterpunkte in einem abgegrenzten Gebiet v (Indexraum) des positiven abc-Oktanten gleich dessen Rauminhalt v. Es entsprechen z. B. nach (3) den Schwingungen mit $\nu_1 < \nu$ die Gitterpunkte, deren Abstand $\sqrt{a^2+b^2+c^2}$ vom Nullpunkt kleiner als $2\nu : c_{\text{trans}}$ ist; diese Gitterpunkte liegen im positiven Kugeloktanten vom Radius $2\nu : c_{\text{trans}}$ und vom Volumen

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2\nu}{c_{\text{trans}}} \right)^3 .$$

Die Zahl $\mathfrak{N}_\nu^{(1)}$ der Eigenschwingungen mit $\nu_1 < \nu$ ist gleich diesem Volumen

$$\mathfrak{N}_\nu^{(1)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2\nu}{c_{\text{trans}}} \right)^3 .$$

Ebenso liegen die Gitterpunkte, welche zu Eigenschwingungen mit $\nu_2 < \nu$ bezw. $\nu_3 < \nu$ gehören, im Kugeloktanten vom Radius $2\nu : c_{\text{trans}}$ bezw. $2\nu : c_{\text{long}}$, und ihre Anzahl ist

$$\mathfrak{N}_\nu^{(2)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2\nu}{c_{\text{trans}}} \right)^3 \quad \text{bezw.}$$

$$\mathfrak{N}_\nu^{(3)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2\nu}{c_{\text{long}}} \right)^3 ,$$

sodaß die Gesamtzahl der Eigenschwingungen mit Schwingungszahlen kleiner als ν

$$\mathfrak{N}_\nu = \mathfrak{N}_\nu^{(1)} + \mathfrak{N}_\nu^{(2)} + \mathfrak{N}_\nu^{(3)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \nu^3 \left(\frac{1}{c_{\text{long}}^3} + \frac{2}{c_{\text{trans}}^3} \right)$$

wird; oder, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{c_{\text{long}}^3} + \frac{2}{c_{\text{trans}}^3} \tag{4}$$

ergibt sich

$$\mathfrak{N}_\nu = \frac{4\pi}{3} \frac{\nu^3}{c^3} . \tag{5}$$

Dieselbe Spektralverteilung fand Debye für den Fall einer elastischen Kugel (l. c. Gl. 74).

Enthält der elastische Körper N Atome mit $3N$ Freiheitsgraden, so können aus dem gesamten akustischen Spektrum nur $3N$ Eigenschwin-

gungen wirklich vorhanden sein. Debye wählt diejenigen $3N$ Eigenschwingungen aus, deren Schwingungszahlen alle unterhalb einer oberen Grenze ν_{max} liegen. Zur Bestimmung von ν_{max} benutzt er die Beziehung (5)

$$3N = \mathfrak{N}_{\nu_{max}} = \frac{4\pi}{3}\frac{\nu_{max}^3}{c^3}, \quad \text{also}$$

$$\nu_{max} = c \cdot \sqrt[3]{3N \cdot \frac{3}{4\pi}} \,. \tag{6}$$

Diesem durch eine feste Schwingungszahl begrenzten Spektrum entsprechen nach (3) die Gitterpunkte abc in den drei einander teilweise überdeckenden Kugeloktanten vom Radius $2\nu_{max} : c_{trans}$, $2\nu_{max} : c_{trans}$, $2\nu_{max} : c_{long}$. Zu demselben akustischen Spektrum (5) mit derselben Grenze (6) gelangt man aber auch, wenn jedem Gitterpunkt abc statt (2) (3) die Werte

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \tag{2'}$$

$$\nu = c \cdot \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}{2}, \quad \lambda \cdot \nu = c \tag{3'}$$

zugeordnet werden, wobei c die in (4) eingeführte Bedeutung hat, und das Gitter durch den einen Kugeloktanten vom Radius $2\nu_{max} : c = 2 : \lambda_{min}$ begrenzt wird, wobei $\lambda_{min} = c : \nu_{max}$ ist. Durch (2') (3') sind nunmehr die von Debye ausgewählten $3N$ Eigenschwingungen auf die Gitterpunkte eines Kugeloktanten als Indexraum bezogen.

Nun ist aber die Debyesche Methode, das akustische Spektrum durch ein $\nu_{max} = c : \lambda_{min}$ zu begrenzen, nicht die einzig mögliche. Beachtet man vielmehr, daß im Fall regelmäßiger Molekülanordnung der Molekülabstand beim Fortschreiten in verschiedenen Richtungen eine (unstetige) Funktion dieser Richtung ist, so wird man bei der Auswahl der $3N$ Eigenschwingungen auch ihre Richtung (1) a : b : c mitsprechen lassen wollen. Am einfachsten ist dann wohl folgende Auswahl: Schreibt man noch (3') in der Form

$$\frac{\nu^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{4} + \frac{c^2}{4}$$

$$= \frac{\nu_x^2}{c^2} + \frac{\nu_y^2}{c^2} + \frac{\nu_z^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2}$$

mit den Abkürzungen $\frac{a^2}{4} = \frac{\nu_x^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda_x^2}$ etc., so sollen nicht die $3N$ Schwingungen mit $\nu < \nu_{max}$ $(\lambda > \lambda_{min})$ ausgewählt werden, sondern die

$3N$ Schwingungen, bei denen die Werte $\nu_x \nu_y \nu_z$ nicht größer als drei gewisse Maxima $\nu_{x_{max}} \nu_{y_{max}} \nu_{z_{max}}$, d. h. $\lambda_x \lambda_y \lambda_z$ nicht kleiner als drei gewisse Minima $\lambda_{x_{min}} = \frac{c}{\nu_{max}}$ etc. werden. Dem entspricht im abc Raum nach (2′) (3′) eine Anzahl von $3N$ Gitterpunkten, für welche abc unterhalb gewisser Maximalwerte $a_{max}\ b_{max}\ c_{max}$ bleiben. Diese Gitterpunkte erfüllen ein im abc-System normiertes Parallelepiped mit den Kantenlängen $a_{max}\ b_{max}\ c_{max}$. Für den isotropen Körper wird man natürlich $a_{max} = b_{max} = c_{max}$ nehmen, sodaß aus dem Parallelepiped ein Würfel wird, welcher $3N$ ganzzahlige Punkte abc enthält, also das Volumen $3N$ und die Kantenlänge

$$a = \sqrt[3]{3N} \tag{7}$$

hat. Dieser Würfel vertritt den Debyeschen Kugeloktanten vom Radius

$$r = 2\nu_{max} : c = 2 \cdot \sqrt[3]{3N \cdot \frac{3}{4\pi}}. \tag{8}$$

Die Annahme, daß nicht λ, sondern $\lambda_x \lambda_y \lambda_z$ für sich oberhalb eines gewissen Minimums bleiben, erscheint hier [1]) einigermaßen willkürlich, da die Zerlegung der Größe $\frac{1}{\lambda}$ in ihre „Komponenten“ $\frac{1}{\lambda_x} \frac{1}{\lambda_y} \frac{1}{\lambda_z}$ selbst etwas willkürlich ist. Es soll daher nicht behauptet werden, daß die hier gewählte Abzählung der Eigenschwingungen im Kubus der Wirklichkeit besonders nahe kommt; sondern es soll nur rechnerisch festgestellt werden, ob eine Änderung in der Auswahl der Eigenschwingungen einen erheblichen Einfluß auf die spezifischen Wärmen fester Körper hat, sodaß eventuelle Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung durch geeignete Änderung des Indexraums zu beseitigen wären.

Nun wird sich herausstellen, daß die Ersetzung des Debyeschen Kugeloktanten (8) durch einen Indexraum von stark abweichender Gestalt nur sehr geringen Einfluß auf die Kurven der spezifischen Wärme hat. Untersucht man daher einen Indexraum von nahezu Würfelform, so wird man bis auf unmerkliche Abweichungen dasselbe Resultat erhalten, als wäre man von einer genau würfelförmigen Begrenzung der auszuwählenden abc-Gitterpunkte ausgegangen. Von dieser Freiheit, den abc-Würfel etwas zu modifizieren, werden wir unten (S. 46) Gebrauch machen.

Wir gehen jetzt an die Berechnung des Energieinhalts der $3N$ Eigenschwingungen und geben mit Debye einem Gitterpunkt (abc) mit

1) Eine molekulartheoretische Rechtfertigung der Abzählung im Würfel siehe Born-Kármán, Phys. Ztschr. 1912 p. 297, 13 und 14, 1913 p. 15 und 65.

der nach (2′) (3′) zugehörigen Eigenschwingung

$$\nu = c \cdot \frac{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}{2} = \frac{cr}{2}, \quad \lambda = \frac{2}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} = \frac{2}{r}$$

die Plancksche Energie

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{hcr}{2} : \left(e^{\frac{hcr}{2Tk}} - 1 \right). \tag{9}$$

c hat dabei den in (4) definierten konstanten Wert, und r ist für

$$\sqrt{a^2+b^2+c^2}$$

gesetzt. Die gesamte Energie E des festen Körpers erhält man durch Summation der Einzelenergien (9) über alle $3N = v$ Punkte des ausgewählten Volumens v im abc-Raum. v soll ein Würfel vom Inhalt $3N$, der Kantenlänge $a = \sqrt[3]{3N}$ und der großen Diagonale $a\sqrt{3}$ sein. Ist

$$o(r)$$

derjenige Ausschnitt aus einer Kugeloberfläche vom Radius r um den Nullpunkt des abc Systems, welcher innerhalb des Würfels verläuft (Fig. 1), so wird

$$E = \int_0^{a\sqrt{3}} U(r) \cdot o(r)\, dr \tag{10}$$

und

$$3N = \int_0^{a\sqrt{3}} o(r)\, dr. \tag{11}$$

Berechnung von $o(r)$.

I. Für $0 < r < a$ ist der Teil $v_1(r)$ des Würfelvolumens, welcher von einer zum Radius r gehörigen Kugelfläche begrenzt wird, einfach gleich dem achten Teil des ganzen Kugelvolumens

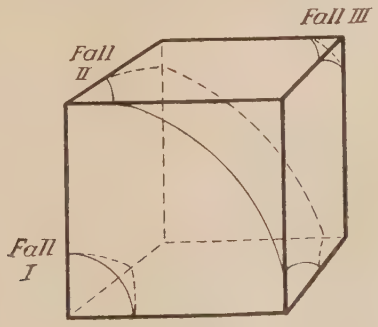

Fig. 3.

$$v_1(r) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3,$$

also durch Differentiation

(12′) $$o_1(r) = \frac{dv_1}{dr} = \frac{\pi}{8} \cdot 4r^2.$$

II. Für $a < r < a\sqrt{2}$ ist $v_2(r) = \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi}{3} r^3 - 6S\right)$, wobei S der Inhalt eines Kugelsegments von der Höhe $r-a$ ist:

$$6S = \pi(4r^2 - 6ar + 2a^3), \quad \text{also}$$

$$v_2(r) = \frac{\pi}{8}\left(6ar^2 - 2a^3 - \frac{8}{3} r^3\right) \quad \text{und}$$

(12″) $$o_2(r) = \frac{dv_2}{dr} = \frac{\pi}{8}(12ar - 8r^2).$$

Die Kurve für $v(r)$ hat also für $0 < r < a\sqrt{2}$ folgende Gestalt

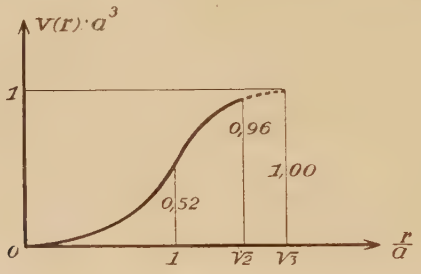

Fig. 3.

und muß überdies bei $a\sqrt{3}$ den Wert a^3 erreichen. Statt des in Wirklichkeit sehr komplizierten Verbindungsstücks der Kurve $v(r)$ für die Werte

III. $a\sqrt{2} < r < a\sqrt{3}$ nehmen wir, von der oben S. 44 erwähnten Freiheit Gebrauch machend, als Verbindungsstück die (in der Figur punktierte) grade Linie $v_3(r) = qr + p$, wobei

$$p = a^3 - q \cdot a\sqrt{3}, \quad q = \frac{a^3 - v_2(a\sqrt{2})}{a\sqrt{3} - a\sqrt{2}} = a^2 \cdot \gamma \qquad \text{mit}$$

$$\gamma = \frac{1 - \frac{\pi}{8}\left(10 - \frac{8}{3} \cdot 2^{3/2}\right)}{\sqrt{3} - \sqrt{2}} \quad (\text{numerisch} = 0{,}101..).$$

Es wird also $v_3(r) = qr + p = a^2\gamma r + p$, also

(12‴) $$o_3(r) = \frac{dv_3}{dr} = a^2 \cdot \gamma = a^2 \cdot 0{,}101..$$

Zusammenstellung:

$$o_1(r) = \frac{4\pi}{8} r^2, \quad o_2(r) = \frac{\pi}{8}(12ar - 8r^2), \quad o_3(r) = a^2 \cdot \gamma$$

In der Tat ist, wie (11) verlangt

$$\int_0^{a\sqrt{3}} o(r)\,dr = \int_0^{a} o_1(r)\,dr + \int_a^{a\sqrt{2}} o_2(r)\,dr + \int_{a\sqrt{2}}^{a\sqrt{3}} o_3(r)\,dr = a^3.$$

Berechnung von $E = \int_0^{a\sqrt{3}} o(r) \cdot U(r)\,dr$ und $\frac{dE}{dt}$.

Wir setzen zur Abkürzung von (9)

$$x = \frac{hcr}{2kT}.$$

Geht dann r	so geht x
von 0 bis a	von 0 bis $x_1 = \frac{a}{2}\frac{hc}{kT}$
„ a „ $a\sqrt{2}$	„ x_1 „ $x_2 = \frac{a\sqrt{2}}{2}\frac{hc}{kT}$
„ $a\sqrt{2}$ „ $a\sqrt{3}$	„ x_2 „ $x_3 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\frac{hc}{kT}$

Also wird aus (10) $E = E_1 + E_2 + E_3$, wobei mit Benutzung von (12) (9)

$$E_1 = 4\pi kT\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \int_0^{x_1} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}.$$

$$(13) \quad E_2 = 4kT\left(\frac{kT}{hc}\right)^2 \frac{\pi}{8} 12a \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} - 8kT\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

$$E_3 = 2kT\frac{kT}{hc}\int_{x_2}^{x_3} \frac{x\,dx}{e^x - 1} a^2\gamma \quad \text{mit}$$

$$(13') \quad x_1 = \frac{a}{2}\frac{hc}{kT}, \quad x_2 = \frac{a\sqrt{2}}{2}\frac{hc}{kT}, \quad x_3 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\frac{hc}{kT} \quad \gamma = 0{,}101\ldots$$

Durch Differentiation des Energieinhalts E nach T gelangt man zur spezifischen Wärme C bei konstantem Volumen:

$$C = \frac{dE_1}{dT} + \frac{dE_2}{dT} + \frac{dE_3}{dT}.$$

Nach (13) ist

$$\frac{dE_1}{dT} = 16\pi k\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \int_0^{\varkappa_1} \frac{\varkappa^3 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} - 4\pi a^3 k \frac{1}{8} \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}$$

$$\frac{dE_2}{dT} = 18\pi a k\left(\frac{kT}{hc}\right)^2 \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} - \frac{3}{2} a^3 \pi k \left[\frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1} (\sqrt{2})^2 - \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}\right] -$$

$$- 32\pi k\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} \frac{\varkappa^3 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} + \pi k a^3 \left[\frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1} (\sqrt{2})^3 - \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}\right]$$

$$\frac{dE_3}{dT} = 4a^2 k\gamma \frac{kT}{hc} \int_{\varkappa_2}^{\varkappa_3} \frac{\varkappa d\varkappa}{e^\varkappa - 1} - a^3 k\gamma \left[\frac{\varkappa_3}{e^{\varkappa_3} - 1}\sqrt{3} - \frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1}\sqrt{2}\right].$$

Um das Resultat später mit Debye vergleichen zu können, führen wir die Debye'sche Hilfstemperatur Θ ein;

(14) $$\Theta = \frac{hc}{\lambda_{\min} k} = \frac{h\nu_{\max}}{k},$$

wobei $\nu_{\max}$ in (6) definiert ist:

$$\Theta = \frac{hc}{2k} \sqrt[3]{\frac{9N.8}{4\pi}} = \frac{hc}{k} \frac{a}{2} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \quad (7).$$

Also wird

(14′) $$\frac{kT}{hc} = \frac{T}{\Theta} \cdot \frac{a}{2} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}$$

und nach (13′)

(15) $$\varkappa_1 = \frac{\Theta}{T}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \quad \varkappa_2 = \frac{\Theta}{T}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \cdot \sqrt{2} \quad \varkappa_3 = \frac{\Theta}{T}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \cdot \sqrt{3}.$$

Mit Benutzung von (14′) (15) wird schließlich

$$\frac{dE_1}{dT} = 2\pi k a^3 \frac{6}{\pi}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\varkappa_1} \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} - \frac{\pi}{2} a^3 k \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}$$

$$\frac{dE_2}{dT} = \frac{9}{2}\pi a^3 k\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} \frac{\varkappa^2 d\varkappa}{e^2 - 1} - \frac{3}{2} a^3 \pi k \left[2\frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1} - \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}\right]$$

(15′) $$- 4\pi k a^3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{6}{\pi} \int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2} \frac{\varkappa^3 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} + a^3 \pi k \left[2\sqrt{2}\frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1} - \frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1}\right]$$

$$\frac{dE_3}{dT} = 2a^3 \gamma k \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T}{\Theta} \int_{\varkappa_2}^{\varkappa_3} \frac{\varkappa d\varkappa}{e^\varkappa - 1} - a^3 \gamma k \left[\frac{\varkappa_3}{e^{\varkappa_3} - 1}\sqrt{3} - \frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1}\sqrt{2}\right]$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{dE_1}{dT} + \frac{dE_2}{dT} + \frac{dE_3}{dT}.$$

Annäherung für sehr hohe Temperaturen $T \gg \Theta$.

Da nach (15) für $T \gg \Theta$ $\varkappa_1 \varkappa_2 \varkappa_3 \ll 1$ sind, kann bei der Integration in (15') $\frac{\varkappa}{e^\varkappa - 1} = 1$ genommen werden. Dann ist.

$$C_{T \gg \Theta} = 2\pi k a^3 \cdot \tfrac{1}{3} - \tfrac{1}{2}\pi a^3 k + \tfrac{3}{2}\pi a^3 k \tfrac{1}{2} - \tfrac{3}{2} a^3 \pi k - 4\pi k \frac{a^3}{3}(2\sqrt{2} - 1)$$
$$+ a^3 \pi k (2\sqrt{2} - 1) + 2a^3 k\gamma (\sqrt{3} - \sqrt{2}) - a^3 k\gamma (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$
$$= \pi a^3 k \cdot \frac{1}{\pi} = a^3 k,$$

also wegen (11)

$$C_{T \gg \Theta} = 3Nk = \text{const.} = C_{T=\infty}$$
(16)
$$C_{T \gg \Theta} : C_{T=\infty} = 1$$

(Gesetz von Dulong und Petit).

Annäherung für sehr tiefe Temperaturen $T \ll \Theta$.

Da nach (15) für $T \ll \Theta$ $\varkappa_1 \varkappa_2 \varkappa_3 \gg 1$ sind, fallen in (15') die Integrale $\int_{\varkappa_1}^{\varkappa_2}\int_{\varkappa_2}^{\varkappa_3}$ fort, ebenso die Glieder

$$\frac{\varkappa_1}{e^{\varkappa_1} - 1} \quad \frac{\varkappa_2}{e^{\varkappa_2} - 1} \quad \frac{\varkappa_3}{e^{\varkappa_3} - 1},$$

und es bleibt, $\varkappa_1 = \infty$ gesetzt:

$$C_{T \ll \Theta} = 2\pi k a^3 \frac{6}{\pi}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\varkappa^3 d\varkappa}{e^\varkappa - 1} = 2ka^3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{5} a^3 k \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

(17)
$$C_{T \ll \Theta} : C_{T=\infty} = \frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3.$$

(Analogon zum Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz).

Reihenentwicklung für mittlere Temperaturen.

Wir führen die Variable $\varkappa = \frac{\Theta}{T}$ ein, also nach (15)

(18) $\varkappa = \frac{\Theta}{T}$, $\varkappa_1 = \varkappa\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}$, $\varkappa_2 = \varkappa\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}\sqrt{2}$, $\varkappa_3 = \varkappa\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}\sqrt{3}$

und entwickeln für

A) kleines x (hohe Temperaturen).

$$\frac{1}{e^x-1} = \frac{1}{x}-\frac{1}{2}+\sum_1^\infty (-1)^{n-1}\frac{B_n}{(2n)!}x^{2n-1}$$

$$= \frac{1}{x}-\frac{1}{2}+S_n x^{2n-1} \quad \left(S_n = \sum_1^\infty (-1)^{n-1}\frac{B_n}{(2n)!}\right)$$

im Konvergenzbereich $x < 2\pi$ [1]). B_n sind dabei die Bernoullischen Zahlen

$$B_1 = \frac{1}{6} \quad B_2 = \frac{1}{30} \quad B_3 = \frac{1}{42} \quad B_4 = \frac{1}{30}\cdots$$

Dann wird aus (15'), wenn $C_{T=\infty} = a^3 k$ eingeführt wird:

$$\frac{C}{C_{T=\infty}} = 2\pi\frac{1}{x_1^3}\int_0^{x_1} d\xi\left(\xi^2-\frac{\xi^3}{3}+S_n\xi^{2n+2}\right)+\frac{9}{2}\pi\frac{1}{x_1^2}\int_{x_1}^{x_2} d\xi\left(\xi-\frac{\xi^2}{2}+S_n\xi^{2n+1}\right)$$

$$-4\pi\frac{1}{x_1^3}\int_{x_1}^{x_2} d\xi\left(\xi^2-\frac{\xi^3}{2}+S_n\xi^{2n+2}\right)+2\gamma\frac{1}{x_1}\int_{x_2}^{x_3} d\xi\left(1-\frac{\xi}{2}+S_n\xi^{2n}\right)-$$

$$-(3\pi-2\pi\sqrt{2}-\gamma\sqrt{2})\left(1-\frac{x_2}{2}+S_n x_2^{2n+2}\right)-\gamma\sqrt{3}\left(1-\frac{x_3}{2}+S_n x_3^{2n+2}\right)$$

und man erhält durch (18) nach einiger Rechnung

$$\frac{C}{C_{T=\infty}} = 1-\sum_1^\infty x^{2n}\cdot(-1)^{n-1}\frac{B_n}{(2n)!}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{2n}{3}}(2n-1)\pi\left\{\gamma\ \frac{3\sqrt[n]{3}-2\sqrt[n]{2}}{2n+1}\right.$$

$$\left.+\frac{2^{n+1}[(9-4\sqrt{2})+n(6-4\sqrt{2})]-3}{4(2n+3)(n+1)}\right\}.$$

Die numerische Ausrechnung gibt

$$(19) \qquad \frac{C}{C_{T=\infty}} = 1-x^2\cdot 0{,}054+x^4\cdot 0{,}00229-x^6\cdot 0{,}0000833+-\cdots$$

Daraus berechnen sich die zu gegebenen Temperaturverhältnissen T/Θ gehörenden spezifischen Wärmen aus folgender Tabelle 1. (In der vierten Zeile sind zum Vergleich die von Debye bei Abzählung im Kugeloktanten erhaltenen Werte wiedergegeben.)

1) Vergl. Serret-Scheffers, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung Bd. II Nr. 529.

Tabelle 1.

$\frac{T}{\Theta} = \frac{1}{x}$	4	3	2	1,5	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
$\frac{\Theta}{T} = x$	0,25	0,333	0,5	0,667	1	1,111	1,25	1,429	1,666	2
$C : C_\infty$	0,997	0,9940	0,9865	0,976	0,948	0,937	0,921	0,899	0,864	0,815
$(C : C_\infty)_D$	0,997	0,9945	0,9880	0,978	0,952	0,941	0,926	0,904	0,872	0,825

B) Großes x (tiefe Temperaturen).

Hier entwickeln wir

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_1^\infty e^{-nx}.$$

Dann wird aus (15′) wegen $C_{T=\infty} = a^3 k$

$$\frac{C}{C_{T=\infty}} = \frac{2\pi}{x_1^3}\int_0^{x_1} dx \sum x^3 e^{-nx} + \frac{9\pi}{2}\frac{1}{x_1^2}\int_{x_1}^{x_2} dx \sum e^{-nx} x^2 - \frac{4\pi}{x_1^3}\int_{x_1}^{x_2} dx \sum x^3 e^{-nx}$$
$$+ \frac{2\gamma}{x_1}\int_{x_2}^{x_3} dx \sum x e^{-nx} - (3\pi - 2\pi\sqrt{2} - \gamma\sqrt{2}) \sum x_2 e^{-nx_2} - \gamma\sqrt{3} \sum x_3 e^{-nx_3}$$

und man erhält nach einigen Umformungen mit Benutzung von (18)

$$(20)\quad \frac{C}{C_{T=\infty}} = \frac{1}{x^3}\frac{4\pi^4}{5} - \left[\pi(\sqrt{18} - 4) - 2\gamma\right]\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}\frac{x}{e^{x_2} - 1} - 3\gamma\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}\frac{x}{e^{x_3} - 1}$$
$$- \sum \frac{e^{-nx_1}}{n}\left\{\frac{3\pi}{2} + \frac{9\pi}{nx}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} + \frac{27\pi}{n^2x^2}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} + \frac{216}{n^3x^3}\right\}$$
$$+ \sum \frac{e^{-nx_2}}{n}\left\{\left[\pi(\sqrt{128} - 9) + \gamma\sqrt{8} + \frac{1}{nx}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}(2\gamma + \pi(24 + \sqrt{162})\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{n^2x^2}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} 3\pi(\sqrt{128} - 3) + \frac{144}{n^3x^3}\right\}$$
$$- \sum \frac{e^{-nx_3}}{n}\left(2\gamma\sqrt{3} + \frac{1}{nx}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} 2\gamma\right).$$

Für $\infty > x > 2$ braucht man bei einer Genauigkeit von 1 % in der ersten Summe nur bis $n = 4$, in der zweiten bis $n = 3$, in der dritten bis $n = 2$ zu gehen.

Für $\infty > x > 10$ kann man mit weniger als 1 % Fehler

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5x^3} = \frac{77{,}928}{x^3}$$

schreiben. Die numerische Ausrechnung ergibt die Tabelle 2 als Ergänzung von Tabelle 1.

Tabelle 2.

$\frac{T}{\Theta} = \frac{1}{x}$	0,1	0,2	0,333
$\frac{\Theta}{T} = x$	10	5	3
$C : C_\infty$	0,075	0,339	0,645
$(C : C_\infty)_D$	0,0758	0,369	

Graphisch geben Tabelle 1 und 2 folgende Kurve für C/C_∞ als Funktion von $T/\Theta = 1/x$ (Fig. 3). Zum Vergleich ist die von Debye

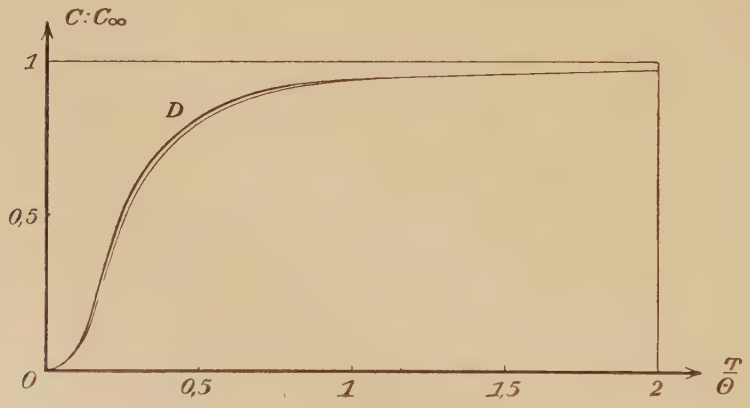

Tabelle 3.

durch Abzählung in der Kugel gewonnene Kurve (D) aufgezeichnet. Wie man sieht, ist die hier berechnete spezifische Wärme etwas geringer als die Debyesche bei gleichem T/Θ. Die Abweichung beträgt im Maximum 3% des Dulong-Petitschen Wertes nämlich bei $T/\Theta = 0{,}2$, und wird 1% bei 0,5, 0,2% bei 0,1 und sinkt bei noch weiterer Entfernung von $T/\Theta = 0{,}2$ bald unter 0,1%. Jedoch fällt das Gebiet maximaler Abweichung von der Debyeschen Kurve mit dem Gebiet steilsten Anstiegs der $C : C_\infty$-Kurve zusammen. Daher wird bei geringer Verschiebung der T/Θ-Skala unsere Kurve im ganzen T/Θ-Gebiet mit der Debyeschen zusammenfallen. Das bedeutet also: Um unsere Kurve für einen bestimmten Wert T/Θ mit der Debyeschen in Übereinstimmung zu bringen, muß man die Konstante Θ etwas kleiner nehmen als Debye; und zwar um etwa 5%, falls im Gebiet der größten Abweichung

($T/\Theta = 0{,}2$) Übereinstimmung hergestellt werden soll [1]). Die beiden Kurven fallen in letzterem Fall dann bis auf verschwindende Abweichungen im ganzen Gebiet $0 < T < \infty$ zusammen. Die von Debye erhaltene Übereinstimmung der bei Aluminium, Kupfer, Silber, Blei beobachteten spezifischen Wärmen mit seiner theoretischen Kurve bei passender Wahl des konstanten Parameters Θ (vergl. die Debyeschen Figuren Ann. Phys. Bd. 39, 1912, p. 182) bleibt also auch für die hier berechnete Kurve bestehen, wenn Θ um 5% kleiner als bei Debye genommen wird. Tabelle 3 enthält in der zweiten Kolonne die Werte von Θ, welche nach der Debyeschen Theorie (Abzählung der Eigenschwingungen im Kugeloktanten) die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung geben, in der dritten Kolonne die um 5% kleineren Werte bei Abzählung im Kubus. In der vierten Kolonne stehen Werte für Θ, welche Debye aus den elastischen Konstanten (Schallgeschwindigkeiten c_{trans}, c_{long}) berechnet hat, wenn letztere bei Zimmertemperatur gemessen wurden. Mit diesen

Tabelle 3.

	Debye		Elast. Theorie
Al	396°	377°	399°
Cu	309°	294°	329°
Ag	215°	205°	212°
Pb	95°	90°	72°
Pb [2])	88°	84°	

Θ Werten stimmen bei Al, Cu, Ag die Debyeschen Werte, bei Pb unsre Werte besser überein. Der Unterschied zwischen den beiden Abzählungsmethoden ist aber, wie besonders aus Fig. 2 hervorgeht, sehr gering.

Resultat:

Es wird gezeigt, daß die spezielle Wahl der Abzählungskugel bei Debye und die Wahl des Abzählungswürfels merklich dasselbe Gesetz für die spezifischen Wärmen fester Körper ergeben. Die in der einen oder andern Methode liegende Willkür ist also belanglos und die Debyesche Theorie von dieser Seite her gestützt.

1) Denn bei $T/\Theta = 0{,}2$ ist der Anstieg $d\left(\frac{C}{C_\infty}\right) : d\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ der beiden Kurven angenähert 3 : 1. Es soll also ein Wert $C : C_\infty$, der von unsrer Kurve bei $T : \Theta = 0{,}2$ erreicht wird, in einer $T : \Theta'$-Skala schon bei $T : \Theta' = 0{,}2 - \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{100}$ (3%) $= 0{,}2\,(1 - \frac{5}{100})$ erreicht werden. Also $\Theta' = \Theta\,(1 - \frac{5}{100})$, d. h. Θ' ist um 5% kleiner als Θ zu nehmen.

2) Nach Messungen von Eucken und Schwers, Verh. der deutschen phys. Ges. 1913 p. 582.

Lebenslauf.

Am 13. Dezember 1888 wurde ich als Sohn des Rechtsanwalts Hugo Landé zu Elberfeld geboren und besuchte dort bis Ostern 1908 das humanistische Gymnasium. Darauf studierte ich in Marburg 1 Semester, in München 3, in Göttingen 4 Semester und legte Januar 1912 in Göttingen das Lehramtsexamen ab. Dann arbeitete ich in München 2 Semester im Seminar des Herrn Prof. Sommerfeld und bin seit Ostern 1913 Assistent von Geh.-Rat Hilbert in Göttingen.

Zu besonderem Dank bin ich den Herren Prof. Sommerfeld in München, Geh.-Rat Hilbert und Dr. Born in Göttingen verpflichtet. Es ist mir ein Bedürfnis, vor allem Herrn Prof. Sommerfeld für die Anregung zu dieser Arbeit und für das dauernde fördernde Interesse, das er meiner Ausbildung zuwandte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.